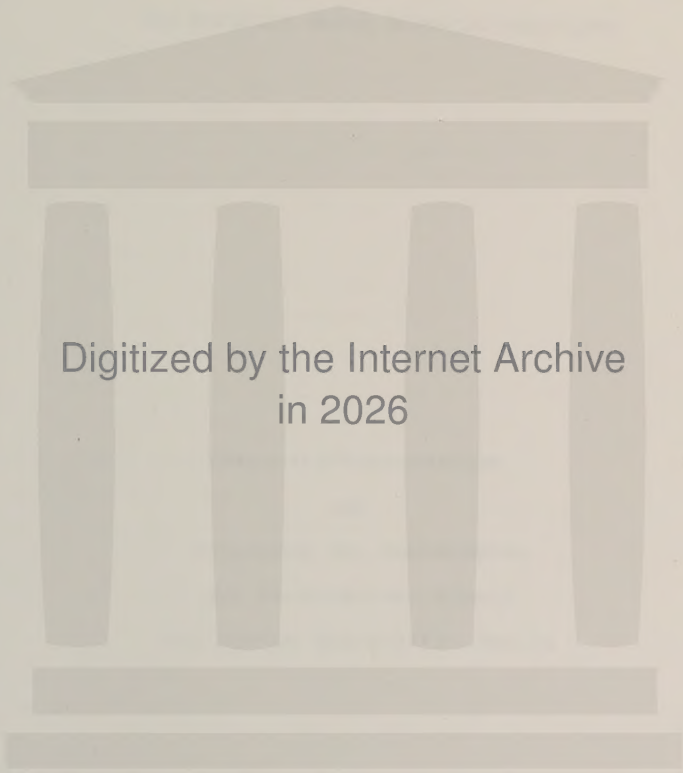
Über Polyborate mit N-, P- oder As-haltigen Kationen, dargestellt durch Boresterhydrolyse

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolfgang Thiel
aus Berlin
D 188
~~1984~~
1985


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549619_0054

Druck: Copy-Center in Dahlem
Ladenbergstraße 2-4
1000 Berlin 33
Tel. 831 40 25

Über Polyborate mit N-, P- oder As-haltigen Kationen, dargestellt durch Boresterhydrolyse

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wolfgang Thiel

aus Berlin

D 188

1984

1. Gutachter: Professor Dr. G. Heller
2. Gutachter: Professor Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 25.7.1985

Tag der Promotion: 25.7.1985

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Darstellungsmethoden	7
2.1	Ausgangsstoffe	7
2.1.1	Basen	7
2.1.1.1	Methode zur Darstellung der Basen	7
2.1.1.2	Zur Basengewinnung verwendete Salze	7
2.1.1.3	Weitere Basen	8
2.1.2	Borsäureester	8
2.1.3	Lösungsmittel	8
2.2	Darstellung der Polyborate	9
2.2.1	$NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot x$ Aceton	
2.2.2	$[CH_3NH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton	11
2.2.3	$[(CH_3)_2NH_2][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton	13
2.2.4	$[(CH_3)_3NH][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton	15
2.2.5	$[(CH_3)_4N][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton	17
2.2.5.1	Estervariation	19
2.2.6	$[(C_4H_9)_4N][B_7O_6(OH)_{10}]$	21
2.2.6.1	Estervariation	21
2.2.7	$[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton	23
2.2.8	$[C_{12}H_{26}N][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton	25
2.2.9	$[C_6H_5CH_2N[(C_4H_{93})][B_5O_6(OH)_4]$	27
2.2.10	$[(C_6H_5)_3PCH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton	29
2.2.11	$[(C_6H_5)_4P][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton	31
2.2.12	$[(C_6H_5)_4As][B_5O_6(OH)_4]$	33
3.	Analytische Methoden	35
3.1	Potentiographische Analyse	35
3.2	C, H, N-Analyse	37
3.3	Spektroskopische Methoden	38
3.3.1	Infrarotspektroskopische Untersuchungen	38
3.3.1.1	Aufnahmetechnik	39
3.3.1.2	Die IR-Spektren der Pentaborate	40

Seite

3.3.1.2.1	IR-Spektren von Ammonium-, Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Tetramethyl-ammoniumpentaborat	40
3.3.1.2.2	IR-Spektren von Cholinium-, Cyclododecyl-ammonium- und Tributylbenzylammoniumpentaborat	48
3.3.1.2.3	IR-Spektren von Triphenylmethylphosphonium-, Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenyl-arsoniumpentaborat	54
3.3.1.3	Die IR-Spektren der Triborate	59
3.3.1.4	Die IR-Spektren der Heptaborate	63
3.3.2	Ramanspektroskopische Untersuchungen	68
3.3.2.1	Methode der Ramanspektroskopie	68
3.3.2.2	Aufnahmetechnik	69
3.3.2.3	Die Ramanspektren der Pentaborate	70
3.4	Röntgendiffraktogramme	79
4.	Diskussion zum Verlauf der Experimente	83
4.1	Ammoniumborate	83
4.2	Methylammoniumborate	84
4.3	Dimethylammoniumborate	86
4.4	Trimethylammoniumborate	87
4.5	Tetramethylammoniumborate	88
4.5.1	Estervariation mit Tetramethylammonium-hydroxid	90
4.6	Tetra-n-butylammoniumborat	92
4.6.1	Estervariation mit Tetra-n-butylammonium-hydroxid	93
4.7	Choliniumborate	94
4.8	Cyclododecylammoniumborate	97
4.9	Tributylbenzylammoniumborate	98
4.10	Triphenylmethylphosphoniumborate	100
4.11	Tetraphenylphosphoniumborate	101
4.12	Tetraphenylarsoniumborate	102
5.	Zusammenfassende Diskussion	104
6.	Kurzzusammenfassung	112
7.	Literaturverzeichnis	114

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen:

Bandenintensitäten:

vs = very strong
s = strong
m = middle
w = weak
vw = very weak
sh = shoulder
b = broad

Schwingungsarten:

ν_s = symmetrische Valenzschwingung
ν_{as} = asymmetrische Valenzschwingung
δ_s = symmetrische Deformationsschwingung
δ_{as} = asymmetrische Deformationsschwingung
ν_p = Pulsationsschwingung
γ = out-of-plane Deformationsschwingung

1. Einleitung und Problemstellung

Die Bildung von Polyboraten mittels Boresterhydrolyse wird in der vorliegenden Arbeit durch Umsetzung von Borestern und N-, P- oder As-haltigen Basen mit einer definierten Menge Wasser untersucht. Für die in nichtwäßrigen Lösungsmitteln durchgeführten Versuche werden - mit Ausnahme von NH_4^+ - nur organische Kationen verwendet, die ein Zentralatom aus der fünften Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente besitzen.

In Versuchsreihen soll bei unterschiedlichen molaren Ausgangsverhältnissen der Variationsbereich ermittelt werden, in dem stabile Polyborate gebildet werden können. Außerdem wird ein möglicher Einfluß der Ester auf die Polyboratbildung durch Verwendung verschiedener Borsäurealkylester untersucht. Die auf diesem Gebiet schon vorliegenden Ergebnisse aus früheren Untersuchungen (1,2,3,4) sollen in dieser Arbeit durch den Einsatz von einerseits recht kleinen und andererseits von ausgesprochen sperrigen Kationen erweitert werden in der Hoffnung, neue Gesetzmäßigkeiten zu erfassen.

Polyborate mit organischen Kationen wurden zuerst nur durch Kochen von konzentrierten, wäßrigen Borax- oder Borsäurelösungen erhalten (5,6). Für solche, beispielsweise mit quartären Ammoniumbasen (7) aus wäßrigen Lösungen erhaltene Polyborate scheiterte die Aufstellung eines Strukturmodells meist an der Zuordnung des Wassers, das in Form von Kristall- oder Strukturwasser vorliegen kann. Die bei der Darstellung von Polyboraten mit organischen Kationen aus Borsäureester in wasserfreien organischen Lösungsmitteln von Heller (1) eingeführte Methode beruht auf den Ergebnissen der Metall- oder Borsäureesterhydrolyse mit anorganischen Kationen (8,9,10). Dabei hatten die Ergebnisse gezeigt, daß in einem organischen Lösungsmittel jeweils definierte, kristallwasserfreie Polyborate gebildet und ausgefällt werden können. Dies wurde beispielsweise mit Hilfe von Protonenresonanzspektren (11) nachgewiesen. Bei der Hydrolysenmethode wird Wasser nämlich

nur in sehr geringen Mengen eingesetzt, da es nur als Reagenz und nicht als Solvens wirken soll. Wenn das anfallende Produkt kristallwasserfrei ist, so erhält man aus den analytischen Werten nun unmittelbar den Konstitutionswassergehalt und kann so direkte Rückschlüsse auf die Struktur ziehen. Statt Wasser kann sich jedoch nun das organische Lösungsmittel an die kristallwasserfreien Salze als Solvens anlagern.
Kristallwasserfreie Polyborate mit organischen Kationen wurden aber auch durch Eindampfen von nichtwäßrigen Borsäurelösungen erhalten und untersucht (2).

Ansonsten entstehen wasserfreie Borate beim Zusammenschmelzen von H_3BO_3 oder B_2O_3 mit Metalloxiden, -hydroxiden oder -carbonaten. Die natürlich vorkommenden Borate liegen alle hydratisiert vor.
Wichtig für den Hydrolysemechanismus der Borsäureester ist die den Carbonsäureestern vergleichbare (12) Elektronenverteilung mit folgenden mesomeren Grenzstrukturen:

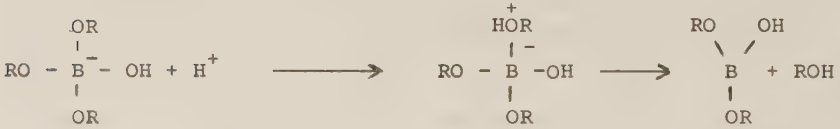
(1)

Für jede B-O-Bindung ergibt sich daraus ein Doppelbindungscharakter von einem Drittel (13). Das Boratatom hat auf Grund seines unbesetzten Orbitals und der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs trotzdem einen nucleophilen Charakter. Die Borsäureester sind also Lewis-Säuren, die mit Lewis-Basen wie Wasser, Hydroxidionen oder Aminen reagieren. Die von Scatterwood et al. ermittelte Acyl-Sauerstoff-Spaltung bei der Hydrolyse zeigt eine weitere Ähnlichkeit mit den Carbonsäureestern (14).

Über die Reaktionsmechanismen bei der Hydrolyse von Tris-(alkoxy)boranen $B(OR)_3$ wurde in mehreren Arbeiten berichtet (3,14,15). Erschwert wurden die Betrachtungen über den Verlauf der Hydrolyse dadurch, daß es nicht gelang, teilweise hydrolysierte Produkte der Borester zu isolieren.

Neuere Untersuchungen (16) haben gezeigt, daß die Hydrolyse mit Wasser anders als die Hydrolyse mit wäßriger Hydroxidlösung verläuft.

Die Reaktion von Borsäurealkylestern mit Wasser beginnt mit dem Angriff des Wassermoleküls auf das freie Orbital am Bor. Im nächsten Reaktionsschritt wird das Proton eliminiert und lagert sich dann an die Alkoxygruppe an, was schließlich zur Abspaltung des Alkohols führt:



(2)

Die entsprechende Reaktion läuft noch zwei weitere Male ab, bis alle Alkoxygruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt sind und Borsäure entstanden ist. Bei allen diesen Reaktionen handelt es sich sicher um Gleichgewichtsreaktionen, aus denen die teilhydrolysierten Zwischenprodukte des dreibindigen Bors $B(OH)(OCH_3)_2$ und $B(OH)_2(OCH_3)$ ramanspektroskopisch erfaßt werden konnten (16). Die gleichen Produkte wurden auch beim umgekehrten Prozeß, bei der Veresterung von Borsäure mit Methanol, NMR-spektroskopisch gefunden (17).
Bei der Borsäureesterhydrolyse in alkoholischer Lösung mit wäßriger Kalilauge verläuft die Reaktion etwa sechsmal schneller als mit reinem Wasser (16). Verantwortlich für den ersten Reaktionsschritt sind hier natürlich die Hydroxidionen, die sich ebenfalls in das leere p-Orbital des Bors anlagern:

(3)

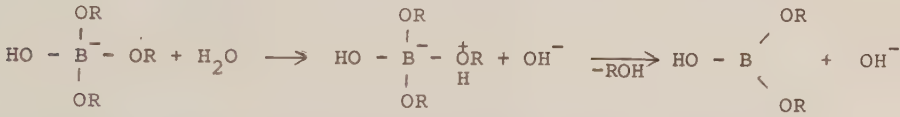
Für die Weiterreaktion sind zwei Wege denkbar:

1. Die Reaktion verläuft über ein Gleichgewicht, wobei die Alkoholationen schnell vom Wasser hydrolysiert werden und die entstehenden Hydroxidionen wieder das dreibindige Bor angreifen können:

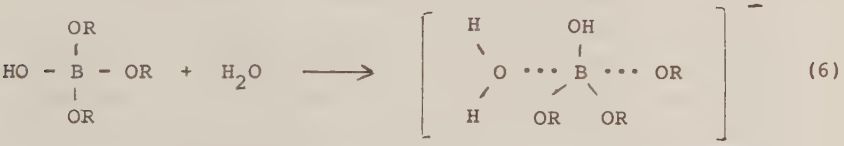
(4)

2. Der Protonenübergang vom Wasser zum Alkoholat erfolgt am teilhydrolysierten Ester:

(5)



Diese Reaktion führt schließlich auf jeden dieser beiden Wege zum Orthoborat. In anderen Arbeiten war für den Hydrolysemechanismus ein fünffach-koordinierter Übergangszustand des Bors formuliert worden (3,18):



(6)

Weitere Faktoren, die die Hydrolyse der Borsäureester beeinflussen, sind im Kapitel 4.5.1 beschrieben. Die Verhältnisse in Lösungen von Borsäure oder deren Ester sind von recht komplexer Natur. So können sich beispielsweise bei hohen Konzentrationen Polyborsäuren bilden (19), die aber nicht zu

isolieren, sondern nur potentiometrisch zu messen sind. Daneben liegen immer auch mehrere Arten von Polyborationen im Gleichgewicht miteinander vor, die sich in Kondensationsreaktionen aus Borsäuremolekülen und Orthoborationen bilden und zuerst durch pH-Änderungen in der Lösung verfolgt werden konnten (20).
Der Hydrolyseablauf in den Konkurrenzreaktionen mit Wasser oder Hydroxid läßt sich mit der Gleichung

$$B(OR)_3 + 3\,H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3\,ROH \qquad \text{oder} \qquad (7)$$

$$B(OR)_3 + 3H_2O + OH^- \longrightarrow [B(OH)_4]^- + 3\,ROH \qquad (8)$$

erfassen. Bei einer genügend hohen Konzentration an Borsäureester können demnach bei einer basischen Hydrolyse die entstandenen Kondensationsprodukte als Salze ausgefällt werden. Je saurer dabei eine Lösung ist, desto geringer ist ihr Gehalt an vierbindigem Bor in Gestalt der $[B(OH)_4]^-$-Ionen und desto größer ist dann der Kondensationsgrad der ausfallenden Salze:

$$(x-a)\ B(OH)_3 + a[B(OH)_4]^- \longrightarrow [B_xO_y(OH)_z]^{a-} + y\ H_2O \qquad (9)$$

$$y = \frac{1}{2}(a + 3x - z)$$

Der Kondensationsgrad wird außerdem erhöht, je mehr Ester und Wasser im Reaktionsansatz vorliegen, da dann die Hydrolysereaktion zur Seite der Borsäure hin verschoben wird (21). Außerdem beeinflussen auch die Temperatur und das Lösungsmittel den Kondensationsgrad (3), wobei es in einem weniger polaren Reaktionsmedium zu einem höheren Kondensationsgrad kommen kann, weil die Base in diesem Medium weniger stark dissoziiert. Die Polyborate "stabilisieren" sich nach diesen Untersuchungen in einer Verweilzeit nach der Fällung zu einem bestimmten Base zu Bor Verhältnis hin, wobei auch nicht ganzzahlige Verhältnisse auftreten können.

Auf dem Wege der Esterhydrolyse entstehen Borate bekannten Typs, die planares dreibindiges Bor und/oder tetraedrisches vierbindiges Bor enthalten. Die Anzahl der letzteren ist bei den meisten Boraten naturgemäß gleich der Zahl der negativen Ladungen des Anions; Ausnahmen sind beispielsweise die Hexaborationen. Ein wichtiges Strukturprinzip von Tri-, Tetra- und Pentaboraten ist der Boroxolring B_3O_3 (Abb. 1a), der im Pentaborat $[B_5O_6(OH)_4]^-$ spirocyclisch über ein gemeinsames Boratom mit einem zweiten Ring verbunden ist (Abb. 1b):

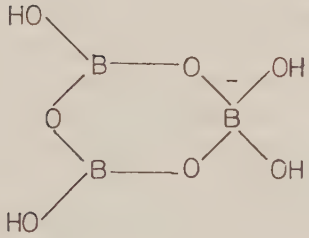
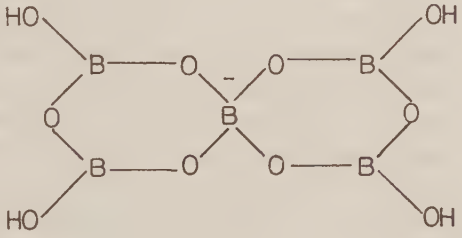


Abb. 1a) $[B_3O_3(OH)_4]^-$



b) $[B_5O_6(OH)_4]^-$

Solche Inselpolyborate können eindimensional zu langen Ketten, zweidimensional zu Schichten oder dreidimensional zu Raumnetzstrukturen kondensieren, wodurch sich ihr Strukturwassergehalt vermindert.

2 Darstellungsmethoden

2.1 Ausgangsstoffe

2.1.1 Basen

2.1.1.1 Methode zur Darstellung der Basen

Die für diese Arbeit benötigten Basen werden zumeist aus den entsprechenden Halogeniden gewonnen. Dazu wird 50 ml einer 0,1n Lösung des Salzes in trocknem Methanol, Ethanol oder einem Gemisch aus gleichen Mengen Methanol und Aceton gelöst und auf einen Anionenaustauscher Dowex 1 der Firma Serva gegeben. Bei einer Tropfgeschwindigkeit von einem Tropfen pro zwei Sekunden wird die entsprechende quartäre Hydroxid-Lösung oder eine Lösung des Amins erhalten, welche auf Halogenidfreiheit geprüft wird. Durch potentiographische Titration mit 0,1n HCl wird anschließend der Basegehalt der Lösung bestimmt.

2.1.1.2 Zur Basengewinnung verwendete Salze

Bei der zuvor beschriebenen Methode zur Basengewinnung werden folgende Ausgangsverbindungen eingesetzt: Methylammonium-, Dimethylammonium- und Trimethylammoniumchlorid der Firma Merck; Benzyltributylammoniumbromid und Tetraphenylphosphoniumchlorid der Firma Fluka; Tetraphenylphosphoniumbromid der Firma Merck sowie aus Triphenylphosphin und Methyliodid gewonnenes Triphenylmethylphosphoniumiodid.

2.1.1.3 Weitere Basen

Direkt wurden die Basenlösungen 0,1n Tetramethylammoniumhydroxid- und 0,1n Tetrabutylammoniumhydroxidlösung in Propanol(2)/Methanol (Firma Merck), eine 45%ige Lösung von 2-Hydroxyethyltrimethylammoniumhydroxid (Cholin) in Methanol (Firma Fluka), eine 25%ige wäßrige Ammoniaklösung (Firma Merck) sowie Cyclododecylamin (Firma Merck) eingesetzt.

2.1.2 Borsäureester

Als Borsäureester wird in den meisten Versuchen Borsäuretrimethylester der Firma Merck verwendet, der zuvor destilliert wird. Der Siedepunkt liegt bei 67,5°C, die Dichte zwischen 0,934 und 0,937. Außerdem werden noch Versuche mit Tri-n-butylborat der Firma Merck sowie Tri-i-propylborat, Tricyclohexylborat und Tri-n-octylborat der Firma ICN Pharmaceuticals durchgeführt.

2.1.3 Lösungsmittel

Als Lösungmittel werden eingesetzt:

Aceton p.a. mit 0,2% Wassergehalt der Firma Merck;
Methanol p.a. mit 0,05% Wassergehalt der Firma Merck;
Toluol p.a. der Firma Merck, über Natrium getrocknet;
sowie entwässertes Ethanol und Diethylether.

2.2 Darstellung der Polyborate

2.2.1 $NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 1{,}5$ Aceton

Um das Ammoniumpentaborat $NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 1{,}5$ Aceton darzustellen, tropft man 29 ml einer 0,5n $B(OCH_3)_3$-Lösung in Aceton zu 10 ml einer 0,29n Lösung NH_3 in Aceton. Die ammoniakalische Aceton-Lösung enthält dabei die zur stöchiometrischen Umsetzung notwendige Menge an Wasser. Es bildet sich meist sofort ein weißer Niederschlag, der sich nach dreistündigem Rühren aber zum großen Teil wieder auflöst. Das Lösungsmittel der milchig trüben Lösung wird weitgehend abgezogen, und bei erneuter Zugabe von Aceton fällt eine weiße Substanz aus. Das Produkt wird abfiltriert, mehrmals mit 50 ml Aceton gewaschen und anschließend mit $CaCl_2$ im Vakuumexsikkator (18 Torr) über Nacht getrocknet.

Das so erhaltene Ammoniumpentaborat von Ansatz Nr. 2 hat ein Kation:Bor-Verhältnis von 1:4,94 (s. Tabelle 1).

Die entstandenen Ammoniumpentaborate haben teilweise auch bei gleichen Ansätzen recht unterschiedliche, meist nicht reproduzierbare Mengen Aceton angelagert. Einige Beispiele dafür sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle Nr. 1 Ammoniumpentaborate

Nr.	Ansatz	Analyse des Produkts: Potentiographische Analyse				Elementaranalyse		
	Base:Bor:H_2O	Base:Bor	Bor%	Base%	N%	N%	C%	H%
1	1 : 5 : 15	1:4,96	19,08	6,05	4,71	5,03	1,4	4,49
2	1 : 10 : 10	1:4,94	15,80	5,32	4,14	4,5	16,64	5,25
3	1 : 10 : 10	1:4,90	15,76	5,36	4,16	4,12	17,12	5,23
4	1 : 10 : 30	1:4,94	18,49	6,24	4,85	4,86	7,89	4,42
5	1 : 15 : 15	1:5,01	15,82	5,52	4,30	4,38	18,2	5,11
6	1 : 15 : 15	1:5,1	16,91	5,52	4,29	4,52	13,58	5,01
7	1 : 20 : 60	1:4,94	17,62	5,61	4,36			
8	1 : 50 : 150	0:1 (H_3BO_3)						
Theoretische Werte für:								
$NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2$ Aceton Molgew. 352,2 [g/mol]			15,35	5,11	3,98		20,44	5,68
$NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 1,6$ Aceton Molgew. 328,9 [g/mol]			16,43	5,47	4,26		17,51	5,35
$NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 1,5$ Aceton Molgew. 323,2 [g/mol]			16,72	5,57	4,33		16,71	5,26
$NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 1$ Aceton Molgew. 294,1 [g/mol]			18,38	6,12	4,76		12,24	4,76
$NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 0,5$ Aceton Molgew. 265,1 [g/mol]			20,39	6,79	5,28		6,79	4,15

2.2.2 $[CH_3NH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton

Das Methylammoniumpentaborat $[CH_3NH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton erhält man, wenn man zu 23 ml einer 1n $B(OCH_3)_3$-Lösung in Aceton 20 ml 0,5n methanolische CH_3NH_2-Lösung tropft und anschließend 1,4 ml H_2O (80 mmol) zugibt. Das Gemisch wird 4 Stunden lang gerührt, und anschließend werden die Lösungsmittel vorsichtig am Rotationsverdampfer bei geringer Erwärmung abgezogen. Der farblose Rückstand wird in Aceton aufgenommen, wobei meist sehr rasch das weiße, feinkristalline Produkt ausfällt. Nach etwa 10 Minuten wird dieses abfiltriert, zweimal mit 20 ml Aceton gewaschen und im Exsikkator bei 18 Torr über $CaCl_2$ getrocknet.

Das so erhaltene Methylammoniumpentaborat des Ansatzes Nr. 9 hat ein Kation:Bor-Verhältnis von 1:5,04; siehe Tabelle 2.

Tabelle 2 Methylammoniumborate

Nr.	Ansatz	Analyse des Produkts: Potentiographische Analyse				Elementaranalyse		
	Base:Bor:H_2O	Base:Bor	Bor%	Base%	N%	N%	C%	H%
1	1 : 7 : 45	1:3,87	15,87	12,15	5,32			
2	1 :10 : 43	1:3,79	15,85	12,39	5,42			
3	1 :15 : 45	1:5,03	17,43	10,25	4,48	4,41	11,47	5,05
4	1 :19 : 140	1:4,83	17,97	10,65	4,67	4,57	8,35	5,45
5	1 :20 : 14	1:5,33	18,02	10,0	4,37			
6	1 :20 : 46	1:4,81	18,35	11,53	5,04			
7	1 :21 : 43	1:5,27	18,89	10,62	4,64	4,87	9,98	4,96
8	1 :21 : 85	1:5,14	19,07	10,98	4,8			
9	1 :23 : 80	1:5,04	19,31	11,28	4,94	5,03	10,38	4,45
10	1 :23 : 80	1:5,02	19,15	11,47	5,01			
11	1 :40 : 70	1:5,11	19,41	11,25	4,92	4,99	10,61	4,42
12	1 :50 : 100	1:5,1	20,03	11,63	5,09			
13	1 :100: 200	0:1 (H_3BO_3)						
Theoretische Werte für:								
$[CH_3NH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0,5$ Aceton Molgew. 279,2 [g/mol]			19,37	11,47	5,02		10,75	4,66

2.2.3 $[(CH_3)_2NH_2][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton

Die Darstellung des Dimethylammoniumpentaborats $[CH_3)_2NH_2][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton geschieht durch langsames Zutropfen von 20 ml einer 0,06n methanolischen $(CH_3)_2NH$-Lösung zu 24 ml einer $B(OCH_3)_3$-Lösung in Aceton. Schließlich wird 0,65 ml H_2O (36 mmol) dazugegeben und das Gemisch 4 Stunden lang gerührt. Danach wird das Lösungsmittelgemisch abdestilliert und der klare Rückstand in Aceton aufgenommen. Es entsteht dabei ein weißes, feinkristallines Produkt, das nach 1 Stunde abgesaugt und mit 20 ml heißem Aceton mehrmals gewaschen wird. Anschließend wird es im Vakuum bei 18 Torr über $CaCl_2$ getrocknet.

Das entstandene Dimethylammoniumpentaborat (Ansatz Nr. 5) hat ein Kation:Bor-Verhältnis von 1:4,96. Weitere Werte befinden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3 Dimethylammoniumborate

Nr.	Ansatz	Analyse des Produkts: Potentiographische Analyse				Elementaranalyse		
	Base:Bor:H_2O	Base:Bor	Bor%	Base%	N%	N%	C%	H%
1	1 : 3 : 2	1:4,41	18,39	17,27	5,24	5,08	11,85	4,97
2	1 : 3 : 3	1:4,70	18,66	16,93	5,15			
3	1 : 6 : 2	1:4,43	17,58	16,73	5,09			
4	1 : 9 : 19	1:4,62	18,99	17,12	5,21	5,28	10,83	4,82
5	1 : 10 : 30	1:4,96	18,31	15,89	4,84	4,84	14,2	5,1
6	1 : 17 : 26	1:5,16	19,0	15,68	4,77			
7	1 : 18 : 6	1:5,05	18,21	15,27	4,65	4,73	14,71	5,01
8	1 : 30 : 92	1:5,17	19,48	15,87	4,83	5,04	10,61	4,82
9	1 : 40 : 92	1:5,83	19,22	14,02	4,27			
10	1 :100: 300	0:1 (H_3BO_3)						
Theoretische Werte für: $[(CH_3)_2NH_2][B_5O_6(OH)_4]$ ·0,5 Aceton Molgew. 293,1 [g/mol]			18,44	15,69	4,78		14,33	5,12

2.2.4 $[(CH_3)_3NH][B_5O_6(COH)_4]\cdot 0,5$ Aceton

Trimethylammoniumpentaborat $[(CH_3)_3NH][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0,5$ Aceton läßt sich darstellen, indem man 20 ml 0,1n methanolische $(CH_3)_3N$-Lösung zu 32 ml 1n $B(OCH_3)_3$-Lösung in Aceton tropft und noch 1,8 ml H_2O (100 mmol) zufügt. Die klare Mischung wird 4 Stunden lang gerührt und anschließend wird das Lösungsmittelgemisch weitgehend am Rotationsverdampfer abgezogen. Bei der Zugabe von Aceton fällt ein weißer, etwas zäher Niederschlag aus, der abgesaugt und mehrmals mit insgesamt 40 ml heißem Aceton gewaschen wird. Das Produkt wird im Vakuum (18 Torr) über $CaCl_2$ getrocknet.

Die so erhaltene Substanz hat ein Kation : Bor-Verhältnis von 1 : 4,93 (Ansatz 2). Weitere Analysenwerte sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4 Trimethylammoniumborate

Nr.	Ansatz	Analyse des Produkts: Potentiographische Analyse				Elementaranalyse		
	Base:Bor:H_2O	Base:Bor	Bor%	Base%	N%	N%	C%	H%
1	1 : 10 : 30	1:5,1	16,75	18,22	4,25			
2	1 : 16 : 50	1:4,93	17,58	19,34	4,51	4,63	17,62	5,44
3	1 : 20 : 60	1:4,86	17,93	20,45	4,77	4,72	17,21	5,33
4	1 : 22 : 120	1:5,18	18,5	21,03	4,9			
5	1 : 28 : 120	1:5,02	18,86	20,52	4,78	4,65	16,89	5,38
6	1 : 30 : 65	1:6,69	17,42	14,44	3,37			
7	1 : 40 : 100	1:5,65	18,78	18,43	4,3			
8	1 : 50 : 100	1:13,67	17,81	7,26	1,69			
9	1 : 100 : 200	0:1 (H_3BO_3)						

Theoretische Werte für:

$[(CH_3)_3NH][B_5O_6(OH)_4]$
•0,5 Aceton
Molgew. 307,3 [g/mol] 17,59 19,52 4,56 17,57 5,53

2.2.5 $[(CH_3)_4N][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton

Bei der Herstellung des acetonhaltigen Tetramethylammoniumpentaborats $[(CH_3)_4N][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton arbeitet man mit 20 ml 0,5n $B(OCH_3)_3$-Lösung in Aceton, zu der 10 ml 0,1n $[(CH_3)_4N]OH$-Lösung in Propanol/Methanol getropft und dann 0,4 ml H_2O (22 mmol) zugegeben werden. Wenn nach vierstündigem Rühren noch keine Trübung eingetreten ist, wird die Lösung etwas eingeengt, wobei sich dann sehr bald ein weißer Niederschlag bildet. Dieser wird abgesaugt, mehrmals mit insgesamt 60 ml heißem Aceton gewaschen und im Exsikkator (18 Torr) über $CaCl_2$ getrocknet.

Das so erhaltene Pentaborat (Ansatz 7) hat ein Kation:Bor-Verhältnis von 1:4,98. Weitere Werte siehe Tabelle 5.

Tabelle 5 Tetramethylammoniumborate

Nr.	Ansatz	Analyse des Produkts: Potentiographische Analyse				Elementaranalyse		
	Base:Bor:H_2O	Base:Bor	Bor%	Base%	N%	N%	C%	H%
1	1 : 1 : 3	1:1,03	4,64	28,17	5,33			
2	1 : 1 : 3	1:1,90	10,37	37,08	7,02			
3	1 : 2 : 3	1:2,8	11,92	29,38	5,56			
4	1 : 4 : 3	1:3,05	13,42	30,07	5,68	5,59	20,34	6,92
5	1 : 4 : 3	1:3,05	13,31	29,89	5,65			
6	1 : 10 : 6	1:5,02	17,04	23,21	4,39			
7	1 : 10 : 22	1:4,98	16,74	23,03	4,36	4,33	20,14	5,81
8	1 : 12 : 10	1:5,1	16,49	22,15	4,19			
9	1 : 20 : 60	1:4,88	16,39	23,0	4,35	4,34	21,04	6,11
10	1 : 40 : 11	1:5,04	16,7	22,22	4,20			
11	1 : 50 : 11	1:4,99	17,14	23,5	4,46			
12	1 :100: 40	1:5,1	16,49	21,82	4,13			
13	1 : 10 : 6 in Toluol	1:4,96	19,12	25,54	4,83	4,76	16,34	5,56

Theoretische Werte für:

$[(CH_3)_4N][B_5O_6(OH)_4]$ Molgew. [g/mol]	292,1	18,51	25,37	4,79	16,44	5,52
$[(CH_3)_4N][B_5O_6(OH)_4]$ ·Aceton Molgew. [g/mol]	321,3	16,82	23,03	4,36	20,54	5,91
$[(CH_3)_4N][B_3O_3(OH)_4]$ Molgew. [g/mol]	240,4	13,48	30,78	5,82	19,97	7,45

2.2.5.1 Estervariation

Bei der Boratbildung mit $[(CH_3)_4N]OH$ wurde - bei gleichbleibenden Ausgangsverhältnissen - das Trimethylborat auch gegen andere Borsäureester ausgetauscht, um einen möglichen Einfluß auf die Produktbildung zu untersuchen. Dabei wurde nach der gleichen Vorschrift wie für $B(OCH_3)_3$ gearbeitet, nur daß stattdessen in gleichen molaren Verhältnissen Tri-i-propylborat, Tri-n-butylborat, Tricyclohexylborat sowie Tri-n-octylborat eingesetzt wurden. Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, bildet sich aber trotz Variation immer das gleiche Produkt $[(CH_3)_4N][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0,5$ Aceton.

Tabelle 6 Tetramethylammoniumpentaborate nach Estervariation

		Analyse des Produkts						
$B(OR)_3$	Ansatz	Potentiographische Analyse				Elementaranalyse		
R=	Base:Bor:H_2O	Base:Bor	Bor%	Base%	N%	N%	C%	H%
CH_3	1 : 10 : 22	1:4,98	16,74	23,03	4,36	4,33	20,14	5,81
i-C_3H_7	1 : 10 : 26	1:4,96	16,57	22,89	4,51	4,41	21,25	6,3
n-C_4H_9	1 : 10 : 20	1:4,82	16,31	23,18	4,15	4,18	21,11	5,75
c-C_6H_{11}	1 : 10 : 33	1:4,97	16,31	22,47	4,25	4,3	20,24	5,68
n-C_8H_{17}	1 : 10 : 30	1:4,96	16,26	22,49	4,25	4,19	21,36	5,99
Theoretische Werte für								
$[(CH_3)_4N][B_5O_6(OH)_4]$ •0,5 Aceton								
Molgew. [g/mol]		321,3	16,82	23,03	4,36		20,54	5,91

2.2.6 $[(C_4H_9)_4N][B_7O_6(OH)_{10}]$

Für die Darstellung des Tetrabutylammoniumheptaborats $[(C_4H_9)_4N][B_7O_6(OH)_{10}]$ wird zu einer 1n $B(OCH_3)_3$-Lösung eine 0,1n $[(C_4H_9)_4N]OH$-Lösung in Propanol/Methanol getropft und Wasser hinzugefügt (siehe Tabelle 7), 4 Stunden lang gerührt und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Bei Zugabe von Aceton kristallisiert das weiße Salz aus und wird abgesaugt. Das Borat wird über $CaCl_2$ im Exsikkator (18 Torr) getrocknet. Es zeigt danach ein Base:Bor-Verhältnis von 1:7,05 (s. Nr. 1, Tabelle 7).

2.2.6.1 Estervariation

An dieser Stelle soll, wie beim Tetramethylammoniumhydroxid, der mögliche Einfluß von Tri-i-propyl-, Tri-n-butyl-, Tricyclohexyl- und Tri-n-butylborat auf das relativ selten auftretende Heptaborat untersucht werden. Die Darstellung geschieht nach der im Kapitel 2.2.6 gegebenen Vorschrift, wobei das $[(C_4H_9)_4N][B_7O_6(OH)_{10}]$ unterschiedlich gut auskristallisiert. Die einzelnen Ansätze und Ergebnisse sind in der Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7 Tetra-n-butylammoniumheptaborat nach Estervariation

$B(OR)_3$	Ansatz	Analyse des Produkts: Potentiographische Analyse				Elementaranalyse		
R=	Base:Bor:H_2O	Base:Bor	Bor%	Base%	N%	N%	C%	H%
CH_3	1 : 8 : 63	1:7,05	13,04	41,84	2,42	2,41	33,45	8,07
$i\text{-}C_3H_7$	1 : 9 : 100	1:7,08	13,08	40,93	2,17	2,17	31,26	6,43
$n\text{-}C_4H_9$	1 : 7 : 40	1:6,7	12,29	41,12	2,34	2,41	35,42	8,24
$c\text{-}C_6H_{11}$	1 : 10 : 35	1:6,93	12,43	40,89	2,32	2,33	34,1	8,06
$n\text{-}C_8H_{17}$	1 : 8 : 56	1:7,04	13,34	42,45	2,47	2,44	32,62	8,12

Theoretische Werte für:

$[(C_4H_9)_4N][B_7O_6(OH)_{10}]$						
Molgew. [g/mol]	584,3	12,96	41,5	2,4	32,89	7,94

2.2.7 $[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton

Das Cholinborat $[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton wird erhalten, indem man zu 45 ml einer 1n $B(OCH_3)_3$-Lösung in Aceton 1 ml (2,97 mmol) einer methanolischen Cholin-Lösung gibt. Anschließend wird unter starkem Rühren ganz langsam 1,6 ml H_2O (90 mmol) zugetropft. In der gelblichen Lösung entsteht dabei gleich eine Trübung, und es bildet sich ein feiner, weißer Niederschlag. Das Gemisch wird 3 Stunden lang gerührt. Die Substanz wird anschließend abfiltriert, mit wenig heißem Aceton gewaschen und im Vakuum (18 Torr) über $CaCl_2$ getrocknet.

Das auf diese Weise entstandene Borat von Ansatz 8 (s. Tabelle 8) hat ein Kation:Bor-Verhältnis von 1:5,03.

Tabelle 8 Choliniumborate

Nr.	Ansatz	Analyse des Produkts: Potentiographische Analyse				Elementaranalyse		
	Base:Bor:H_2O	Base:Bor	Bor%	Base%	N%	N%	C%	H%
1	1 : 1 : 3	1:1,51	7,88	50,18	6,76			
2	1 : 2 : 6	1:2,09	10,52	48,32	6,5	6,88	30,04	8,77
3	1 : 3 : 6	1:2,93	12,75	41,92	5,64	5,69	25,44	8,18
4	1 : 3 : 6	1:3,02	12,49	39,36	5,35	5,24	25,1	7,93
5	1 : 5 : 15	1:4,76	15,14	30,62	4,12			
6	1 : 10 : 10	1:4,98	15,18	29,34	3,99			
7	1 : 15 : 15	1:5,17	15,49	28,77	3,87	4,08	21,36	5,85
8	1 : 15 : 30	1:5,03	15,43	29,54	3,98	4,13	21,84	5,78
9	1 : 15 : 45	1:5,08	15,45	29,28	3,94			
10	1 : 20 : 60	1:5,16	15,76	29,95	4,03			
11	1 : 30 : 90	1:5,35	16,92	28,63	3,85			
12	1 : 50 :150	1:5,99	16,25	26,08	3,51			
13	1 :100:300	0:1 (H_3BO_3)						
Theoretische Werte für:								
$[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH][B_5O_6(OH)_4]$ •0,5 Aceton Molgew. [g/mol] 351,3			15,38	29,64	3,98		22,2	5,98
$[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH][B_3O_3(OH)_4]$ Molgew. [g/mol] 252,4			12,45	41,42	5,55		23,72	7,13

2.2.8 $[C_{12}H_{26}N][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton

Das Borat $[C_{12}H_{26}N][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton erhält man aus einer Lösung von 0,183g (1 mmol) Cyclododecylamin in 30 ml Aceton, die zu 10 ml einer 0,5n $B(OCH_3)_3$-Lösung in Aceton getropft wird. Das Gemisch wird mit 0,25 ml H_2O (14 mmol) versetzt und 4 Stunden lang gerührt. Nach 2 bis 3 Stunden setzt eine Trübung ein, und es fällt das weiße, feinkristalline Pentaborat aus. Nach dem Abfiltrieren wird das Produkt wieder in Aceton aufgenommen und 2 Stunden lang bei 80°C erhitzt, abgekühlt und anschließend abgesaugt, um über $CaCl_2$ im Exsikkator (18 Torr) getrocknet zu werden.

Die erhaltene Substanz hat ein Kation:Bor-Verhältnis von 1:5,07 (Ansatz 1). Weitere Werte sind der Tabelle 9 zu entnehmen.

Tabelle 9 Cyclododecylammoniumborate

Nr.	Ansatz	Analyse des Produkts: Potentiographische Analyse				Elementaranalyse		
	Base:Bor:H_2O	Base:Bor	Bor%	Base%	N%	N%	C%	H%
1	1 : 5 : 14	1:5,07	12,54	42,12	3,2	3,22	37,7	8,01
2	1 : 5 : 12	1:4,86	12,13	42,46	3,23	3,15	36,81	7,79
3	1 : 10 : 30	1:5,12	12,89	42,8	3,26	3,28	37,44	7,72
4	1 : 20 : 60	1:5,54	13,22	40,37	3,07	3,18	33,14	7,42
5	1 : 38 : 38	1:5,56	13,55	40,98	3,12			
6	1 :100: 100	0:1 (H_3BO_3)						

Theoretische Werte für:

$[C_{12}H_{26}N][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0,5$ Aceton Molgew. 431,2 [g/mol]	12,53	42,68	3,25	37,57	7,65

2.2.9 $[C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3][B_5O_6(OH)_4]$

Von Petersen et al. [7] wurde aus wäßriger Borsäurelösung u.a. das Pentaborat $[C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3][B_5O_6(OH)_4]$ erhalten. Die Darstellung des Tributylbenzylammoniumpentaborats soll in dieser Arbeit jedoch, analog zu den anderen Versuchen, aus Trimethylborat erfolgen. Dazu werden zu 32 ml 0,5n $B(OCH_3)_3$-Lösung in Ethanol (weniger geeignet Aceton) 20 ml einer 0,04n ethanolischen Tri-n-butylbenzylammoniumhydroxid-Lösung zugegeben. Die klare Lösung wird 4 Stunden lang gerührt und das Lösungsmittel anschließend abdestilliert. Bei der Zugabe von Ether bildet sich ein weißer, zäher Niederschlag, der abgesaugt und mehrmals mit Ether gewaschen wird. Die Substanz wird im Vakuumexsikkator (18 Torr) mit $CaCl_2$ getrocknet. Das nach dieser Vorschrift erhaltene Pentaborat hat ein Kation:Bor-Verhältnis von 1:4,89 (Ansatz 5). Weitere Werte sind in Tabelle 10 zu finden. Dort sind auch die in Toluol durchgeführten Ansätze besonders gekennzeichnet. Bei diesen Versuchen geschieht die Umsetzung der Ausgangssubstanzen in einer Toluol-Lösung von $B(OCH_3)_3$. Nach Abziehen des Lösungsmittelgemisches wird das Produkt in Toluol ausgefällt.

Tabelle 10 Tributylbenzylammoniumborate ($^+$ in Toluol)

Nr.	Ansatz	Analyse des Produkts: Potentiographische Analyse				Elementaranalyse		
	Base:Bor:H_2O	Base:Bor	Bor%	Base%	N%	N%	C%	H%
1^+	1 : 10 : 60	1:4,33	9,06	53,55	8,71	2,72	46,14	7,67
2^+	1 : 10 : 108	1:5,23	10,28	51,29	2,61	2,6	44,4	7,59
3^+	1 : 18 : 54	1:6,76	11,7	42,68	2,16	2,16	38,04	7,27
4^+	1 : 20 : 60	1:4,96	10,65	55,02	2,79			
5	1 : 20 : 60	1:4,89	10,56	55,2	2,8	2,72	45,45	7,81
6^+	1 : 24 : 144	1:5,01	10,65	54,42	2,74	2,94	45,79	7,87
7	1 : 30 : 90	1:5,25	10,34	54,29	2,76	2,79	46,44	7,81
8	1 : 40 : 80	0:1 (H_3BO_3)						
9	1 : 50 : 50	1:6,06	10,26	43,15	2,19			
10	1 : 100 : 300	0:1 (H_3BO_3) 1. Frakt.						
		1:4,83 2. Frakt.	9,69	51,35	2,51			

Theoretische Werte für:

$[C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3][B_5O_6(OH)_4]$ Molgew. 493,1 [g/mol]	10,94	55,86	2,83	46,15	7,69
$[C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3][B_7O_6(OH)_{10}]$ Molgew. 617,7 [g/mol]	12,25	44,68	2,26	36,91	7,12

2.2.10 $[(C_6H_5)_3PCH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton

Das Triphenylmethylphosphoniumpentaborat der Formel $[(C_6H_5)_3PCH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton läßt sich darstellen, indem zu 20 ml einer 0,5n $B(OCH_3)_3$-Lösung in Aceton 20 ml einer frisch hergestellten 0,05n Triphenylmethylphosphoniumhydroxid-Lösung in Methanol gegeben werden. Das Gemisch wird mit 0,6 ml H_2O (30 mmol) versetzt und 3 Stunden lang in einem verschlossenen Rundkolben gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer abgezogen, und bei der Zugabe von Aceton fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Die Substanz wird abfiltriert, mehrmals mit wenig heißem Aceton gewaschen und über P_4O_{10} im Vakuumexsikkator (18 Torr) getrocknet.

Das so entstandene Polyborat hat ein Kation:Bor-Verhältnis von 1:4,95 (Ansatz 5). Weitere Werte sind der Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11 Triphenylmethylphosphoniumborate

Nr.	Ansatz	Analyse des Produkts: Potentiographische Analyse				Elementaranalyse	
	Base:Bor:H_2O	Base:Bor	Bor%	Base%	P%	C%	H%
1	1 : 1 : 6	1:5,17	10,28	50,98	5,71		
2	1 : 3 : 8	1:5,46	10,9	51,12	5,72	46,05	4,91
3	1 :5,5: 7	1:4,97	9,58	49,36	5,52		
4	1 :5,5: 8	1:5,11	10,2	51,1	5,72		
5	1 : 10 : 30	1:4,95	10,22	52,88	5,92	46,88	4,49
6	1 : 11 : 14	1:5,21	9,64	47,41	5,31		
7	1 : 21 : 12	1:4,95	10,06	51,76	5,79	46,52	4,64
8	1 : 21 : 12	1:5,12	10,93	52,86	5,92	46,94	4,77
9	1 : 22 : 14	1:4,90	9,56	50,01	5,6		
10	1 : 21 : 11	1:5,33	10,67	51,26	5,74	46,44	4,74
11	1 : 45 : 28	1:4,87	9,89	52,05	5,82		
12	1 : 88 : 28	1:4,83	9,62	51,07	5,72		
13	1 :150: 33	1:5,81	11,44	50,45	5,65		

Theoretische Werte für:

$[(C_6H_5)_3PCH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot$Aceton
Molgew. 524,1 [g/mol] 10,31 52,88 5,91 46,94 4,77

2.2.11 $[(C_6H_5)_4P][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton

Die Substanz $[(C_6H_5)_4P][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton wird erhalten, indem zu 36 ml einer 0,5n $B(OCH_3)_3$-Lösung in Aceton 30 ml einer ganz frisch hergestellten 0,03n Tetraphenylphosphoniumhydroxid-Lösung in Methanol/Aceton getropft werden. Das Gemisch wird mit 0,45 ml H_2O (25 mmol) versetzt und mindestens 3 Stunden lang gerührt. Danach wird das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer abdestilliert, und bei der anschließenden Zugabe von Aceton entsteht eine milchige Trübung; später fällt ein weißes, feinkristallines Produkt aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Aceton und Ether gewaschen und im Vakuumexsikkator (18 Torr) über P_4O_{10} getrocknet.

Das entstandene Tetraphenylphosphoniumpentaborat hat ein Kation:Bor-Verhältnis von 1:5,15 (Ansatz Nr. 7; s. Tabelle 12)

Tabelle 12 Tetraphenylphosphoniumborate

Nr.	Ansatz	Analyse des Produkts: Potentiographische Analyse				Elementaranalyse	
	Base:Bor:H_2O	Base:Bor	Bor%	Base%	P%	C%	H%
1	1 : 3 : 9	1:5,5	9,91	56,5	5,17		
2	1 : 5 : 5	1:5,25	9,03	53,96	4,93		
3	1 : 10 : 10	1:5,2	8,92	55,42	5,07	51,73	4,67
4	1 : 20 : 9	1:5,33	9,15	54,82	5,01		
5	1 : 20 : 11	1:5,2	9,76	58,85	5,38		
6	1 : 20 : 14	1:4,89	9,09	56,34	5,15	51,47	4,59
7	1 : 20 : 28	1:5,15	9,21	57,07	5,3	51,81	4,7
8	1 : 42 : 21	1:5,14	9,14	55,88	5,11		
9	1 : 81 : 33	1:5,21	9,11	55,8	5,1		
10	1 :150: 31	1:5,11	9,07	58,81	5,34	51,49	4,79

Theoretische Werte für:

$[(C_6H_5)_4P][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0,5$ Aceton
Molgew. 586,2 [g/mol] 9,22 57,84 5,2 52,21 4,61

2.2.12 $[(C_6H_5)_4As][B_5O_6(OH)_4]$

Das Tetraphenylarsoniumpentaborat $[(C_6H_5)_4As][B_5O_6(OH)_4]$ wird in geringfügiger Änderung der in meiner Diplomarbeit (4) gegebenen Vorschrift dargestellt. Dazu werden zu 36 ml einer 0,5n $B(OCH_3)_3$-Lösung in Aceton 30 ml einer frischen 0,03n Tetraphenylarsoniumhydroxid-Lösung in Methanol/Aceton getropft und 1,3 ml H_2O (72 mmol) zugegeben. Nach vierstündigem Rühren wird die klare Lösung am Rotationsverdampfer sehr stark eingeengt, und beim Aufnehmen des Rückstandes in Aceton fällt ein weißer Niederschlag aus. Der Niederschlag wird rasch abfiltriert und mit Aceton gewaschen, weil sich bei zu langem Stehenlassen die Lösung meist gelblich färbt. Das Produkt wird im Vakuum (18 Torr) über P_4O_{10} getrocknet.

Das so erhaltene Tetraphenylarsoniumpentaborat aus dem Ansatz 6 hat ein Kation:Bor-Verhältnis von 1:5,00 (siehe dazu Tabelle 13).

Tabelle 13 Tetraphenylarsoniumborate

Nr.	Ansatz	Analyse des Produkts: Potentiographische Analyse			Elementaranalyse		
	Base:Bor:H_2O	Base:Bor	Bor%	Base%	As%	C%	H%
1	1 : 5 : 15	1:5,01	8,53	63,14	12,35	47,8	4,09
2	1 : 5 : 15	1:4,95	8,87	63,88	12,49	48,59	4,06
3	1 : 5 : 15	1:4,96	8,84	62,78	12,28		
4	1 : 10 : 40	1:2,32	4,33	66,24	12,96		
5	1 : 10 : 60	1:2,77	5,7	78,5	15,37		
6	1 : 20 : 80	1:5,00	8,96	63,5	12,42	47,55	4,22
7	1 : 30 : 120	1:4,88	8,84	64,28	12,57	47,27	4,24
8	1 : 30 : 120	1:5,02	8,66	63,83	12,49	47,39	4,16
9	1 : 50 : 150	1:4,97	8,67	62,43	12,21	47,25	4,06
10	1 :100 : 300	1:32,9	14,91	16,07	3,14		

Theoretische Werte für:

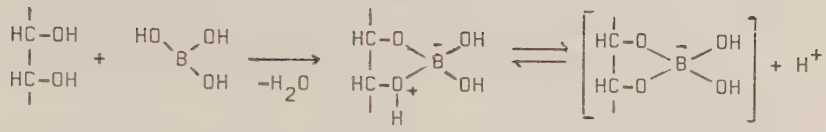
$[(C_6H_5)_4As][B_5O_6(OH)_4]$ Molgew. 600,9 [g/mol]	8,99	63,73	12,46	47,92	3,99

3. Analytische Methoden

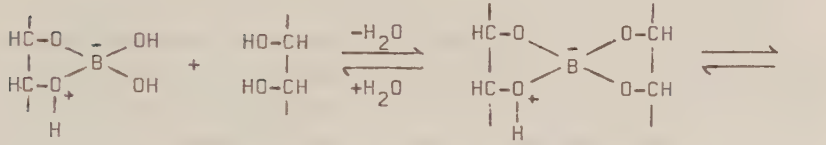
3.1 Potentiographische Analyse

Die Bestimmung des Gehalts von Base und Borsäure - und damit auch ihr Verhältnis zueinander - wurde mit den Potentiographen E 436 oder E 536 der Firma Metrohm durchgeführt. Es handelt sich hierbei um hochohmige Meßgeräte, deren Papiervorschub direkt mit einer kontinuierlich dosierenden Kolbenbürette gekoppelt ist und die sich im Bedienungskomfort unterscheiden. Am Verstärkerausgang wird mit Hilfe eines RC-Gliedes die Potentialänderung nach der Zeit differenziert. Dadurch wird am Äquivalenzpunkt der Potentialsprung in einen Peak umgewandelt, dessen Scheitelpunkt direkt den Endpunkt der Titration markiert und somit die äquivalente Menge an OH^--Ionen aus der Base bzw. H^+-Ionen aus der als Ansolvosäure wirkenden Borsäure wiedergibt. Die zur Analyse verwendete mV-Messung ist eine Absolutmessung und bedarf weder einer Eichung noch einer Thermostatisierung. Sie wird mit einer Glaselektrode durchgeführt.

Für die Durchführung der Titration wird eine genau eingewogene Menge von ca. 30 mg des Salzes in 40 ml destilliertem Wasser gelöst. Man titriert unter Rühren mittels eines Magnetrührers die alkalisch reagierende Lösung zuerst mit 0,1n HCl etwa 1 ml über den Äquivalenzpunkt hinaus. Der Säureüberschuß wird anschließend mit 0,1n KOH bis zum Äquivalenzpunkt zurücktitriert. Weil die bei der hydrolytischen Spaltung des Salzes entstandene Borsäure in wäßriger Lösung nur wenig dissoziiert ist, kann sie nicht ohne weiteres mit KOH titriert werden. Deshalb wird zu ihrer Acidifizierung Mannit im Überschuß gegeben, wobei sich folgende Gleichgewichte einstellen:



(10)



(11)

Sowohl bei der Bildung des Mono- als auch des Di-Mannitkomplexes wird jeweils ein Proton frei; somit ist also eine genau dosierte Mannitzugabe nicht notwendig. Die freigesetzten Protonen werden mit 0,1n KOH titriert (22), wobei gleichzeitig eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts eintritt, bis keine Borsäure mehr vorhanden ist. Zu beachten ist dabei jedoch noch, daß Mannit selbst eine äußerst schwache Säure ist und daher immer ein wenig zuviel KOH verbraucht wird. Daher wird eine sogenannte Mannitkorrektur durchgeführt (23), die beim Zusatz von 10 g Mannit zu 50 ml Lösung 0,07 ml beträgt. Dieser Wert muß von der ermittelten Menge KOH bei den Bestimmungen abgezogen werden.

Die verbrauchte Menge an 0,1n HCl erhält man - bei Verwendung einer 5 ml-Bürette - aus der Strecke in Einheiten bis zum ersten Peak, dividiert durch die Zahl 80. Die bei der Titration

verbrauchte Menge von 0,1n KOH ergibt sich aus der Strecke zwischen zweitem und drittem Peak, dividiert durch die Zahl 40 bei der Titration mit einer 10 ml-Kolbenbürette und der oben angeführten Korrektur.

Mit den so erhaltenen Werten werden dann die prozentualen Base- sowie Borgehalte der Salze in bezug auf die Einwaage berechnet. Außerdem wird aus dem Basenanteil der prozentuale Anteil an N, P oder As im Salz ermittelt, um mit den unter 3.2 erhaltenen Werten vergleichen zu können.

3.2 Quantitative Bestimmung von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff

Die Werte der N, C, H Elementaranalysen wurden durch Bestimmung mit dem CHN-Analyser 240 der Firma Perkin Elmer im Institut für Organische Chemie der FU Berlin erhalten.

3.3 Spektroskopische Methoden

3.3.1 Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Infrarotspektren waren schon immer eine wertvolle Hilfe für die Interpretation von Boratstrukturen. Eine erste Sammlung einiger Boratspektren findet man bei Miller (24), in späteren Arbeiten folgten dann auch Zuordnungen der Banden zu den verschiedenen Schwingungen, wobei diese naturgemäß für kleinere Struktureinheiten wie $[B(OH)_4]^-$, BO_3^{3-} und Borsäure gemacht wurden und zum Teil auch auf entsprechenden Berechnungen basierten (25,26). Es wurden auch unterschiedliche Einflüsse auf die Lage und Art der Banden untersucht, so die Abhängigkeit vom Bor-Isotopenverhältnis (27), die Kationenabhängigkeit (28,29) sowie der Einfluß der Kristallstruktur auf einige Spektren (28). Ferner wurde die Berechnung von Kraftkonstanten aus den Infrarotdaten (30), die Normalkoordinatenanalyse für das Kaliumpentaborat von Frey (31) sowie genaue Zuordnungen bei Ammoniumboraten von Janda (32) vorgenommen. Letztere Untersuchungen dienen als Grundlage für die Zuordnung der IR-Banden in der vorliegenden Arbeit. Die Komplexität der IR-Spektren nimmt mit dem Kondensationsgrad der Polyborate zu und wird zudem noch bei Vorhandensein organischer Kationen erheblich vergrößert. Eine gewisse Hilfe bei der Auswertung der angefertigten Spektren liefern jedoch die ebenfalls aufgenommenen Referenzspektren der Halogenide der organischen Kationen. Einen wichtigen Hinweis auf die "Reinheit" in Hinsicht auf die Anwesenheit von Borsäure, vor allem bei Polyboraten mit einem ungeradzahligen Verhältnis von Kation:Bor, ergibt sich aus dem Fehlen der charakteristischen Banden bei 1193 und 2280 cm^{-1}.

In dieser Arbeit sollen nun, neben der Bandenzuordnung und dem Einfluß der Kationen auf die Lage der Banden, die für Polyborate mit verschiedenem Kondensationsgrad charakteristische Absorptionsbanden herausgearbeitet werden. Damit

ergibt sich die Möglichkeit, beispielsweise bei ungeradzahligen Polyboraten, relativ schnell Hinweise auf die im Gemisch vorliegenden anderen Borate zu erhalten.

3.3.1.1 Aufnahmetechnik

Die Infrarotspektren der in dieser Arbeit dargestellten Polyborate wurden im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} mit dem Infrarotspektrometer SP 1100 der Firma Pye Unicam oder dem Infrarotspektrometer 983 von Perkin-Elmer aufgezeichnet.
Zur Präparation aller Substanzen wurde KBr verwendet, nachdem eigene Untersuchungen ergeben hatten, daß für die untersuchten Substanzen kein Unterschied bezüglich der Boratbanden zwischen den Spektren der KBr-Preßlinge und Spektren von Nujol-Aufschlämmungen besteht. Letztere Präparationstechnik ist eine schonendere Methode und empfiehlt sich vor allem bei den zum Teil sehr empfindlichen Peroxoboraten. Die Spektren der KBr-Preßlinge haben jedoch den Vorteil, daß im Bereich von etwa 1300 bis 1400 cm^{-1} die Absorptionsbanden der Borate nicht von den beiden in diesem Bereich auftretenden Nujol-Banden überlagert werden. Auch Poly-(chlortrifluoräthylen)-öl hat gerade in diesem für die Interpretation der Borate nicht zu vernachlässigenden Bereich starke Peaks. Jedoch besteht dafür bei KBr-Preßlingen die Gefahr, daß das hygroskopische KBr Wasser an die Substanz abgibt.

3.3.1.2 Die IR-Spektren der Pentaborate

3.3.1.2.1 IR-Spektren von Ammonium-, Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Tetramethylammoniumpentaborat

Die Daten der IR-Spektren von Ammonium-, Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Tetramethylammoniumpentaborat sind teilweise in den Abbildungen 2-4 als auch zur besseren Übersicht in der Tabelle 14 aufgeführt. Auf den ersten Blick sehen sich die Spektren recht ähnlich, was auch zu erwarten war. Bei genauerer Untersuchung lassen sich aber sehr wohl Unterschiede bezüglich der Intensitäten und Lagen der Banden ermitteln. Für die folgenden Betrachtungen wurden zum Vergleich jeweils auch die Spektren der Basen bei der Auswertung herangezogen, auch wenn dies nicht immer ausdrücklich erwähnt wird.

Im Bereich von 481 bis 507 cm^{-1} liegt eine Bande vor, die der symmetrischen Deformationsschwingung des vierbindigen Bors δ_s-B_4-O zugeordnet wird und von mittlerer Intensität ist. Zwischen 525 und 545 cm^{-1} findet man eine sehr schwache Bande, die von Janda (32) als asymmetrische Deformationsschwingung des dreibindigen Bors δ-$B_{(3)}$-O angegeben wird; die Bandenlage erfährt eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen, wenn man vom Ammoniumpentaborat zum Tetramethylammoniumpentaborat geht.
Die out-of-plane-Schwingung der OH-Gruppen, die γ-OH-Schwingung, tritt im Bereich von 645 bis 680 cm^{-1} auf. Auch sie ist wieder mit zunehmender Größe des Kations zur höheren Wellenzahl verschoben.
Deformationsschwingungen des dreibindigen Bors γ-$B_{(3)}$-O findet man mit starker Intensität im Bereich von 694 bis 712 cm^{-1} oder mit mittlerer Intensität von 719 bis 730 cm^{-1}. Auch hier liegen beim Tetramethylammoniumsalz die Absorptionen bei den höchsten Wellenzahlen, jedoch zeigt sich diese Verschiebungstendenz bei den anderen Verbindungen nicht ganz so kontinuierlich. Zu erwähnen ist, daß die zweite Bande

beim Ammoniumpentaborat ganz fehlt, was dafür spricht, daß es sich bei der fehlenden Bande um die C-H-Deformationsschwingung handelt.
Bei der sehr schwachen Bande im Bereich von 745 bis 750 cm^{-1} dürfte es sich um die NH-wagging-Schwingung handeln (33).
Der starke Peak zwischen 774 und 781 cm^{-1} wird durch die symmetrische Valenzschwingung des vierbindigen Bors ν_s-$B_{(4)}$-O hervorgerufen. Hier findet man für die einzelnen Verbindungen nur einen sehr kleinen Variationsbereich in der Lage des Peaks, so daß man innerhalb der Ablesegenauigkeit von einer unveränderten Lage sprechen kann.
Die schwache, aber recht breite Bande zwischen 811 und 860 cm^{-1} ist bisher ohne Zuordnung.
An dieser Stelle soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die sehr starke und nach oben hin breite Bande zwischen 920 und 926 cm^{-1}, die von der symmetrischen Valenzschwingung des dreibindigen Bors ν_s-$B_{(3)}$-O stammt, einen wichtigen Hinweis auf die Unterscheidung von Tri- und Pentaboraten gibt. Dies haben eigene Vergleiche einer großen Zahl von Spektren von Pentaboraten mit organischen und auch anorganischen Kationen ergeben. Typisch bei Pentaboraten ist ihre Lage und die sehr starke Intensität. Bei Triboraten ist sie dagegen wesentlich schwächer und um 30 - 40 Wellenzahlen nach oben verschoben (siehe 3.3.1.3); bei Heptaboraten (siehe 3.3.1.4) findet man sie dagegen um 10 bis 20 Wellenzahlen niedriger.

Die asymmetrische Valenzschwingung des vierbindigen Bors ν_{as}-$B_{(4)}$-O zeigt im Bereich von 1021 bis 1184 cm^{-1} drei starke Banden. Diese liegen bei den einzelnen Pentaboraten nicht immer gleich gut aufgespalten vor. Sie sind manchmal zu einem sehr breiten Bereich verschmolzen, aus dem man dann die Maxima ablesen kann. Aus diesem Grunde ist es auch nicht immer einfach, nun für jede einzelne Bande den Lagebereich anzugeben.
Die erste dieser Banden befindet sich im Bereich von 1021 bis 1030 cm^{-1}, die zweite zwischen 1065 und 1115 cm^{-1} und die dritte zwischen 1145 und 1184 cm^{-1}. Daneben treten vereinzelt

noch Schultern auf. Eine eindeutige Verschiebungstendenz ist in diesem Bereich nicht zu finden. Beim Ammoniumpentaborat fehlt jedoch die letzte der drei Banden, die man beim Natrium- und Kaliumpentaborat auch nicht findet. Hier läßt sich das Wegfallen einer Bande durch stärkere Wasserstoffbrückenbindungen erklären, die durch die weniger Raum beanspruchenden kleineren Kationen bedingt sind.

Im Bereich von 1233 - 1255 cm^{-1} wird die Bande der δ-OH-Schwingung zugeordnet. Die stärksten Absorptionen kommen von der asymmetrischen Schwingung des dreibindigen Bors ν_{as}-$B_{(3)}$-O. Sie sind auch in einem sehr ausgedehnten Bereich zu finden. Das Maximum der ersten Bande liegt zwischen 1307 und 1340 cm^{-1}, während die zweite, breitere Bande zwischen 1383 und 1436 cm^{-1} zu finden ist. An diese Bande schließt sich noch eine, oft nur als Schulter hervortretende Bande um 1500 cm^{-1} an.

Die sehr schwache, breite Bande zwischen 1620 und 1646 cm^{-1} stammt von der δ-H-O-H Schwingung des Kristallwassers, das entweder durch das hygroskopische KBr oder durch die ebenfalls recht hygroskopischen Pentaborate mit eingeschleppt wird und bei entsprechenden Boraten mit der KBr-Präparationsmethode auch in der Literatur erwähnt wird (32).

Zwischen 1704 und 1713 cm^{-1} taucht die Valenzschwingung der Carbonylgruppe des Acetons auf, welches ja in den meisten in dieser Arbeit dargestellten Pentaboraten als Solvens eingelagert ist.

Die Schwingungen im Bereich von 2800 bis 3080 cm^{-1} stammen von den Ammoniumsalzen. Es handelt sich hier nicht nur um N-H-Valenzschwingungen, sondern auch um Kombinationsbanden der NR_4^+-Gruppe (33). Die jeweils zwei schwachen Banden liegen beim Tetramethylammoniumpentaborat um etwa 100 Wellenzahlen höher als bei den anderen Boraten.

Die O-H-Valenzschwingung der B-O-H-Gruppen findet sich als starke, breite Bande mit einem Maximum bei 3300 cm^{-1} und manchmal mit einer zusätzlichen breiteren Schulter bei 3400 cm^{-1}.

Tabelle 14 IR-Daten von Ammonium-, Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Tetramethylammoniumpentaborat

NH_4^+- ◦1,5 Aceton	$CH_3NH_3^+$- ·0,5 Aceton	$(CH_3)_2NH_2^+$- ·0,5 Aceton	$(CH_3)_3N^+$- ·0,5 Aceton	$(CH_3)_4N^+$- ·0,5 Aceton	$[B_5O_6(OH)_4]^-$
		(Wellenzahl in cm^{-1})			Zuordnung
457 m	481 m	487 m	481 w	485 m	δ_s-$B_{(4)}$-O
507 m					
525 sh	526 vw	530 vw	532 vw	540 vw	δ-$B_{(3)}$-O
596 sh					
645 sh	672 sh	679 sh	675 sh	680 sh	γ-OH
694 s	706 s	700 s	708 s	712 s	γ-$B_{(3)}$-O
	722 m	719 m	725 m	730 m	δ-CH
	749 vw	745 w	750 vw	750 vw	δ-NH
781 s	777 s	774 s	778 s	778 s	ν_s-$B_{(4)}$-O
		811 w			
	830 w,b		830 w,b	840 m,b	
922 vs	922 vs	920 vs	927 vs	926 vs	ν_s-$B_{(3)}$-O
				960 sh	
			987 w		
1025 vs	1021 s	1026 s	1030 s	1022 s	
	1075 sh	1064 s			
1098 vs	1100 s,b		1082 sh	1085 sh	ν_{as}-$B_{(4)}$-O
				1108 s	

	1145 s	1130 sh	1115 s		ν_{as}-B(4)-O
	1184 m	1162 s	1162 s	1164 s	
1244 s	1235 sh	1235 sh	1255 sh	1233 vw	δ-OH
1340 vs,b	1315 vs	1307 vs	1320 vs	1325 vs	
1436 vs,b	1400 vs,b	1383 vs,b			ν_{as}-B(3)-O
			1410 vs,b	1430 vs,b	
			1490 sh	1469 s	
	1510 sh				
1646 w	1640 vw	1630 vw	1635 vw,b	1620 vw,b	δ-H-O-H
1706 w	1704 m	1713 m	1708 w	1713 m s	ν-C=O
				2360 vw	
	2820 vw	2810 w,b	2800 w,b		ν-N-CH_3
	2910 vw			2990 vw	
			2935 vw		
				3050 sh	$-NR_4^+$
3103 sh			3080 sh		
3387 vs,b	3300 s,b	3369 s,b	3300 s,b	3270 vs,b	ν-OH
	3420 s			3440 sh	

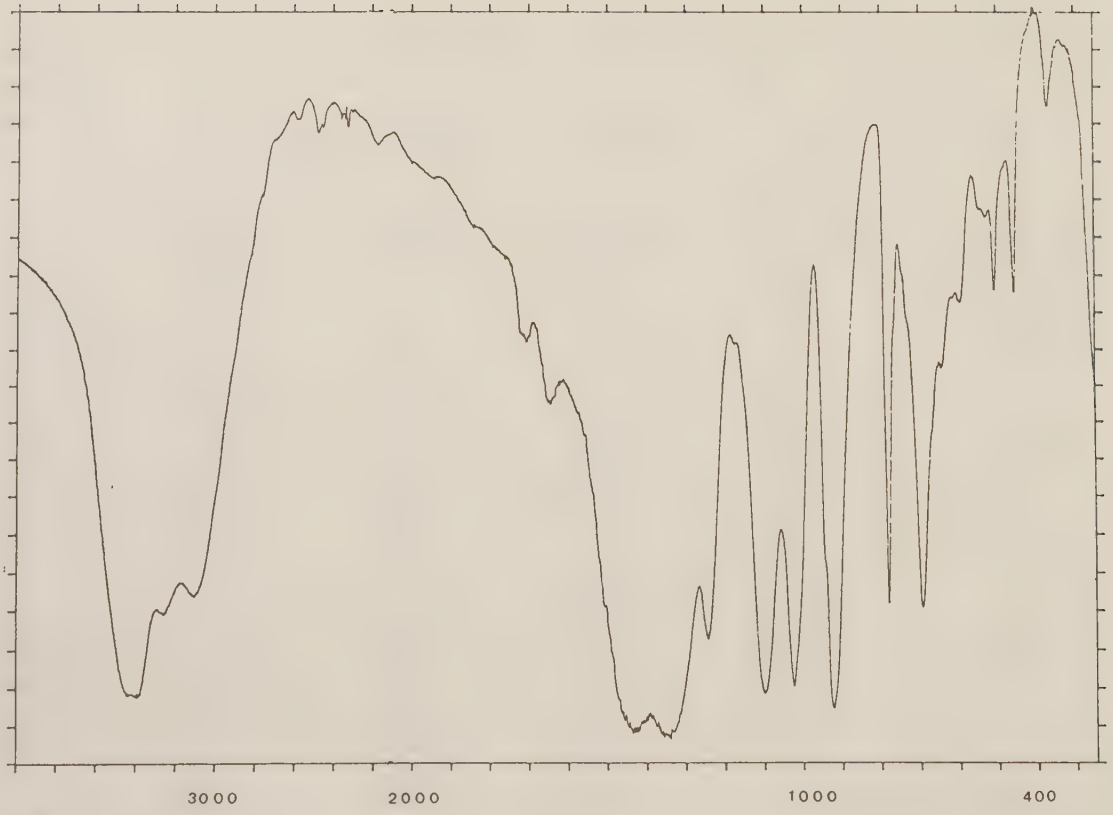


Abb. 2 IR-Spektrum von $NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 1{,}5$ Aceton im Bereich von 400-4000 cm^{-1}, KBr-Preßling

Abb. 3 IR-Spektrum von $[CH_3NH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton im Bereich von 400-4000 cm^{-1}, KBr-Preßling

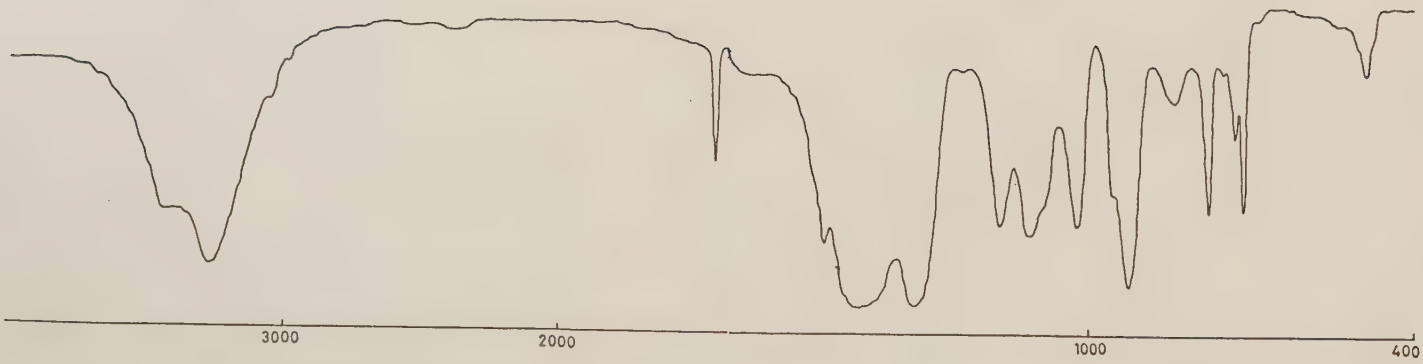


Abb. 4 IR-Spektrum von $[(CH_3)_4N][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton im Bereich von 400-4000 cm^{-1}, KBr-Preßling

3.3.1.2.2 IR-Spektren von Cholinium-, Cyclododecylammonium- und Tributylbenzylammoniumpentaborat

Die Banden der Infrarotspektren der räumlich mehr Platz beanspruchenden Basen Cholin, Cyclododecylamin und Tributylbenzylammoniumhydroxid sind gemeinsam in der Tabelle 15 aufgeführt. Die Abbildung 6 zeigt das Spektrum des Choliniumborats. Bei der folgenden Interpretation der Spektren wird auch auf die ausführlichere Beschreibung der bereits aufgeführten verschiedenen Methylammoniumpentaborate zurückgegriffen. Dabei werden Unterschiede und Gemeinsamkeiten zu diesem Spektrum herausgearbeitet. Ebenfalls sind bei der Auswertung die Spektren der Ausgangsbasen herangezogen worden.

Im Bereich von 465 bis 488 cm^{-1} findet man die mittelstarke Bande der symmetrischen Deformationsschwingung des vierbindigen Bors, welche beim Borat mit dem größten Kation, dem Tributylbenzylammoniumpentaborat, um rund 15 Wellenzahlen niedriger liegt, als bei den Methylammonium-Verbindungen.

Im Wellenzahlenbereich 527 bis 535 cm^{-1} erscheint die Bande der Deformationsschwingung des dreibindigen Bors, die auch bei den Methylammoniumboraten im gleichen Bereich zu finden ist. Unklar ist jedoch, ob die hier zusätzliche schwache Bande zwischen 570 und 585 cm^{-1} auch vom dreibindigen Bor stammt. Die Tatsache, daß sie bei den Methylammoniumpentaboraten nicht zu finden ist, erschwert die Zuordnung.

Zwischen 668 und 678 cm^{-1} findet man die out-of-plane-Schwingung der OH-Gruppen, gegenüber den entsprechenden Methylammoniumverbindungen leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Die mit starker Intensität auftretende Bande bei 709 cm^{-1} stammt von den Deformationsschwingungen des dreibindigen Bors. Benachbart dazu liegt bei 725 cm^{-1} die mit mittlerer Intensität erscheinende Bande der C-H-Deformationschwingungen. Sie liegen für die drei Verbindungen nahezu exakt bei den gleichen Wellenzahlen, wohingegen sie für Verbindungen mit kleineren Kationen meist bei niedrigeren Werten erscheinen.

Beim Tributylbenzylammoniumpentaborat tritt im Gegensatz zu den anderen bei 745 cm^{-1} keine Bande auf, welche ja in der vorangegangenen Betrachtung der N-H-wagging Schwingung zugeordnet wurde.

Im Bereich zwischen 775 und 781 cm^{-1} liegt die starke Bande der symmetrischen Valenzschwingung des vierbindigen Bors. Sie hat also genau die gleiche Lage wie bei den zuvor interpretierten Spektren. Die charakteristische, sehr starke Bande der symmetrischen Valenzschwingung des dreibindigen Bors ist hier zwischen 920 und 930 cm^{-1} zu finden, wobei die höchste Wellenzahl zum Pentaborat des Cyclododecylamins gehört. Die jeweils drei Banden der asymmetrischen Valenzschwingung des vierbindigen Bors liegen bei den drei Verbindungen bei unterschiedlichen Wellenzahlen. Betrachtet man die drei Spektren, so fällt beim Cyclododecylammoniumpentaborat sofort die gleich große Intensität der drei Banden, ihre nahezu gleiche Breite und der gleichmäßige Abstand zueinander, etwa 80 Wellenzahlen, auf. Die Banden liegen bei 1020, 1100 und 1170 cm^{-1}. Auch das Choliniumpentaborat zeigt Banden, die recht gut differenziert sind. Sie liegen bei 1020, 1100 und 1164 cm^{-1}, wobei die mittlere Bande die höchste Intensität und größte Breite aufweist; der Abstand untereinander ist auch nicht mehr so gleichmäßig. Beim Tributylbenzylammoniumborat dagegen findet man nur einen breiten Bereich, aus dem Maxima bei 1030, 1080 und 1137 cm^{-1} hervortreten. Die letzte Bande erscheint hier bei recht niedrigen Wellenzahlen.

Nach der δ -OH Schwingung bei 1230 cm^{-1} findet man im Bereich von 1310 bis 1320 cm^{-1} sowie zwischen 1410 und 1450 cm^{-1} die sehr starken und breiten Banden der asymmetrischen Valenzschwingung des dreibindigen Bors.
Die Bande bei 1630 cm^{-1} kommt durch Überlagerung der δ -H-O-H-Schwingung von eingeschlepptem Kristallwasser und der N-H-Deformationsschwingung zustande (34).

Zwischen 1712 und 1715 cm^{-1} ist beim Cholin-und Cyclododecylaminderivat die Valenzschwingung der Carbonylgruppe des Acetons zu finden.

Die zwei Banden im Bereich von 2870 bis 2980 cm^{-1} stammen von Kombinationsschwingungen der Ammoniumsalze oder von CH_2-Valenzschwingungen. Deshalb sind sie auch beim Choliniumpentaborat am geringsten ausgeprägt.

Die OH-Valenzschwingung der B-O-H-Gruppen bewirkt die breite, starke Bande bei 3280 cm^{-1}. Bei Tributylbenzylpentaborat liegt sie bei 3400 cm^{-1}; auch die beiden anderen Verbindungen zeigen an dieser Stelle noch einmal ein Maximum.

Tabelle 15 IR-Daten von Cholinium-, Tributylbenzylammonium-, Cyclododecylammoniumpentaborat

$(CH_3)_3NC_2H_4OH^+$- •0,5 Aceton	$C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3^+$-	$C_{12}H_{26}N^+$- •0,5 Aceton	$[B_5O_6(OH)_4]^-$
	(Wellenzahl in cm^{-1})		Zuordnung
		455 w	
	465 m	488 m	δ_s-$B_{(4)}$-O
480 m			
527 w	535 m	530 w	δ-$B_{(3)}$-O
	570 w		
585 vw	583 w	585 vw	
	629 vw		
667 sh	675 sh	668 m	γ-O-H
678 w			
709 s	709 vs	710 s	γ-$B_{(3)}$-O
725 m	726 s	725 m	δ-CH
746 w		745 sh	δ-NH
776 s	775 s	781 s	ν_s-$B_{(4)}$-O
		820 s	
840 m,b	835 sh		
	870 sh	885 sh	
925 vs,b	920 vs	930 vs	ν_s-$B_{(3)}$-O
1020 s	1030 s	1020 s	
	1080 s	1100 s	
1100 s,b			ν_{as}-$B_{(4)}$-O
	1137 s		
1164 s		1170 s	
1232 w	1235 m	1230 sh	δ-OH
1320 vs,b	1310 vs	1310 vs,b	ν_{as}-$B_{(3)}$-O
1410 vs,b	1450 vs,b	1420 vs,b	
		1530 sh	
1625 vw,b		1630 m	
	160		δ-H-O-H
1712 m		1715 w	ν-C=O
1842 w,b			

Tabelle 15 (Fortsetzung)

$(CH_3)_3NC_2H_4OH^+$- •Aceton	$C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3^+$ -	$C_{12}H_{26}N^+$- •0,5 Aceton	$[B_5O_6(OH)_4]^-$
(Wellenzahl in cm^{-1})			Zuordnung
2493 w,b		2400 vw	
	2890 sh	2870 sh	ν-N-CH_3
		2910 sh	
2930 vw		2950 s	
2980 vw	2980 s		-NR_4^+
3280 vs,b		3260 s,b	ν-OH
3420 s,b	3400 s	3420 sh,b	

Abb. 5 IR-Spektrum von $[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton im Bereich von 400-4000 cm^{-1}
KBr-Preßling

3.3.1.2.3 IR-Spektren von Triphenylmethyl- und Tetraphenylphosphonium- sowie Tetraphenylarsoniumpentaborat

Gegenüber den zuvor besprochenen Pentaboraten ist beim Triphenylmethyl- und Tetraphenylphosphonium- oder Tetraphenylarsoniumpentaborat der Stickstoff als Zentralatom des Kations gegen Phosphor und Arsen ausgetauscht worden. Bei der folgenden Interpretation der IR-Spektren sollen vorwiegend nur die Unterschiede zu den anderen, ausführlich gedeuteten Spektren der Pentaborate beschrieben werden. Zum Vergleich sind die Banden der abgebildeten Spektren gemeinsam in der Tabelle 16 aufgeführt.

Die symmetrische Deformationsschwingung des vierbindigen Bors liegt zwischen 472 und 488 cm^{-1}, die des dreibindigen Bors tritt als mittelstarke Bande zwischen 510 und 528 cm^{-1} auf. Letztere Bande fehlt aber beim Tetraphenylarsoniumborat, wobei zu vermuten ist, daß sie unter der breiten Bande bei 472 cm^{-1} liegt. Die γ-B_3-O-Bande hat bei allen drei Verbindungen die gleiche Lage bei 709 cm^{-1}. Wie aus Vergleichsspektren der Ausgangsverbindungen ersichtlich, stammen die vier starken, zusätzlich auftretenden Banden bei 690, 720, 750 und 778 cm^{-1} von den Phenylgruppen, wobei die letztere auch von der symmetrischen Schwingung des vierbindigen Bors stammen könnte. Die symmetrische Schwingung des dreibindigen Bors hat ihre starke Bande zwischen 914 und 919 cm^{-1}. An der Lage dieser Bande kann man feststellen, daß sie sich bei allen Pentaboraten mit zunehmender Größe des Kations eindeutig zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt. Da sich die Lage der anderen Banden nicht ändert, findet man unterschiedliche Abstände zu den benachbarten Banden. Von den drei hier betrachteten Verbindungen zeigt nun aber das Tetraphenylarsoniumpentaborat eine leichte Verschiebung zu etwas höheren Wellenzahlen, was man auch bei vielen anderen Banden der Arsonium-Verbindung im

Vergleich zu den Phosphoniumverbindungen feststellen kann. Diese Beobachtung läßt sich durch das Fehlen von Aceton und den damit verstärkten zwischenmolekularen Bindungskräften bei der Arsonium-Verbindung erklären.

Die Maxima der drei Banden der asymmetrischen Valenzschwingung des vierbindigen Bors sind im Bereich zwischen 1015 und 1152 cm^{-1} zu finden. Beim Triphenylmethylphosphoniumpentaborat liegt das stärkste Maximum bei 1121 cm^{-1}, beim Tetraphenylphosphoniumpentaborat bei 1109 cm^{-1}, und beim Tetraphenylarsoniumpentaborat ist die Bande bei 1025 cm^{-1} noch intensiver als die bei 1090 cm^{-1}.
Die sehr starken Banden der asymmetrischen Valenzschwingung des dreibindigen Bors bei 1310 und 1335 cm^{-1} lassen nur insofern eine Veränderung gegenüber früherer Betrachtungen erkennen, als die zweite, breitere Bande noch aufspaltet und bei allen drei Verbindungen ein zusätzliches Maximum bei 1390 cm^{-1} deutlich wird. Am Rande der breiten Bande treten Schultern der Aromatenschwingung bei 1480 cm^{-1} hervor.
Das Triphenylmethylphosphoniumborat zeigt bei 2925 cm^{-1} die erwartete C-H-Valenzbande. Bei hohen Wellenzahlen tritt dann bei allen Verbindungen noch die Bande der O-H-Valenzschwingung im Bereich von 3300 bis 3500 cm^{-1} auf.

Tabelle 16 IR-Daten von Triphenylmethylphosphonium-, Tetraphenylphosphonium-, Tetraphenylarsoniumpentaborat

$(C_6H_5)_3PCH_3^+$-·0,5 Aceton	$(C_6H_5)_4P^+$-·0,5 Aceton	$(C_6H_5)_4As^+$-	$[B_5O_6(OH)_4]^-$
(Wellenzahl in cm^{-1})			Zuordnung
450 vw	445 sb		
488 m	475 m	472 s	δ_s-$B_{(4)}$-O
510 m-s	528 s		δ -$B_{(3)}$-O
600 vw	597 vw		
617 vw	617 sh		γ-OH
		676 sh	
690 s	688 s	689 s	arom.-C-H
709 s	708 s	709 s	γ-$B_{(3)}$-O
720 s	722 s	726 s	
752 s	752 m	741 s	arom.-C-H
778 s	777 s	778 s	ν_s-$B_{(4)}$-O
820 vw,b	825 m	825 w	
860 vw	865 sh		
915 vs,b	914 vs	919 vs	ν_s-$B_{(3)}$-O
1000 sh			
1015 s,b	1018 s	1025 s	
		1045 sh	
1070 s,b	1073 sh	1090 s	ν_{as}-$B_{(4)}$-O
1121 vs	1109 vs		
1165 sh	1145 s	1152 s	
	1187 sh	1192 sh	
		1285 sh	
1305 vs	1308 vs	1312 vs	ν_{as}-$B_{(3)}$-O
1390 vs	1388 vs	1392 vs	
1445 vs,b	1436 vs	1430 vs	ν_{as}-$B_{(3)}$-O
1490 sh	1485 sh	1485 sh	
1587 w	1587 m		arom. Ringschw.
	1616 vw		
	1653 w		δ-H-O-H

Tabelle 16 (Fortsetzung)

$(C_6H_5)_3PCH_3^+$ - ·0,5 Aceton	$(C_6H_5)_4P^+$ - ·0,5 Aceton	$(C_6H_5)_4As^+$ -	$[B_5O_6(OH)_4]^-$
	(Wellenzahl in cm^{-1})		Zuordnung
1712 w	1690 w		ν-C=O
2925 m			
2995			ν-CH_3
	3063 vw	3100 sh	
3290 s,b	3255 s	3300 s,b	ν-OH
3440 sh	3469 s	3500 s,b	
3650 w			

Abb. 6 IR-Spektrum von $[(C_6H_3)_3PCH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton im Bereich von 400-4000 cm^{-1}, KBr-Preßling

3.3.1.3 Die IR-Spektren der Triborate

Die Interpretation der IR-Spektren von Tetramethylammonium- und Choliniumtriborat ist ein wichtiges Hilfsmittel für die Untersuchung von Boraten, deren Verhältnis von Base zu Bor irgendwo zwischen 1:3 und 1:5 liegt. Solche Produkte fallen sehr häufig an. Man kann aus den IR-Spektren ermitteln, inwieweit es sich um Gemische von Tri- und Pentaboraten handelt. Tetraborate sind bisher von Boraten mit organischen Kationen kaum bekannt geworden, wobei hier auf das Ammoniumtetraborat hingewiesen werden muß, das aber ein Base:Bor-Verhältnis von 1:2 besitzt. Im folgenden wird besonders auf die Unterschiede zwischen Triboraten und Pentaboraten eingegangen, wobei das Spektrum des Tetramethylammoniumpentaborats für den Vergleich mit den in Tabelle 17 aufgeführten Cholinium- und Tetramethylammoniumtriboraten herangezogen wird.

Eine sehr charakteristische Veränderung gegenüber dem bereits ausführlich behandelten Pentaboratspektren sind die beiden Banden mit mittlerer Intensität zwischen 809 und 819 cm^{-1} sowie zwischen 866 und 870 cm^{-1}. In diesen Bereichen erscheint bei den Pentaboraten eine meist nur schwache Bande bei 850 cm^{-1}, für die man in der Literatur keine Zuordnung findet. Es ist anzunehmen, daß die Bande um 868 cm^{-1} von einer charakteristischen Gruppenfrequenz des Triborats stammt, einer Schwingung des gesamten Polyborations, die auch als Pulsationsschwingung ν_p bezeichnet wird. Obwohl das Triboratgerüst sozusagen die Grundstruktureinheit des Pentaborations bildet, hat es nicht nur wegen seiner geringeren Größe ganz andere Schwingungsmöglichkeiten. Bei der Bande um 814 cm^{-1} handelt es sich darum vermutlich um die symmetrische Valenzschwingung des vierbindigen Bors, die gegenüber dem Pentaborat zu erheblich höheren Wellenzahlen verschoben ist. Sehr charakteristisch ist auch die Bandenverschiebung der symmetrischen Valenzschwingung des dreibindigen Bors, welche bei den Triboraten

mit erheblich geringerer Intensität und bei 955 cm^{-1} erscheint, also gegenüber den Pentaboraten um rund 30 Wellenzahlen nach oben verschoben ist.
Aus dem breiten Bandenbereich zwischen 1000 und 1175 cm^{-1}, welcher der asymmetrischen Valenzschwingung des vierbindigen Bors zugeordnet wird, treten bei den Triboraten zwei starke Maxima um 1080 und 1170 cm^{-1} hervor. Bei den Pentaboraten findet man dagegen drei Maxima, die um 1025, 1080 und 1160 cm^{-1} liegen. Die erste Bande ist bei den Triboraten nur sehr schwach angedeutet. Im Bandenbereich der asymmetrischen Valenzschwingung des dreibindigen Bors zeigt sich beim Triborat wiederum eine Verschiebung der beiden Maxima der sehr starken und breiten Banden zu höheren Wellenzahlen. Dabei verschiebt sich die erste Bande um 30 bis 45 und die zweite Bande um rund 70 Wellenzahlen gegenüber den Pentaboraten.
Diese Verschiebungen weisen auf ganz andere Bindungsverhältnisse bei den Triboraten gegenüber den Pentaboraten hin, obwohl der Boroxolring des Triborats die Grundeinheit der Pentaborate darstellt. Hinzu kommt, daß bei den beiden erhaltenen Triboraten kein Aceton eingelagert ist und die Wasserstoffbrückenbindungen sich direkt zwischen den Borationen ausbilden werden.

Tabelle 17 IR-Daten der Triborate

$(CH_3)_4N^+$-$\cdot H_2O$	$(CH_3)_3NC_2H_4OH^+$-	$[B_3O_3(OH)_4]^-$
	(Wellenzahl in cm^{-1})	Zuordnung
570 w,b	549 vw,b	δ-$B_{(3)}$-O
	600 vw	
685 sh	670 sh	γ-OH
715 w	707 w	γ-$B_{(3)}$-O
730 sh		δ-CH
	745 vw	δ-NH
819 m	809 m	ν_s-$B_{(4)}$-O
870 m	866 m	ν_p-$[B_3O_3(OH)_4]^-$
952 s	955 s	ν_s-$B_{(3)}$-O
1020 sh	1005 m-s	
1080 vs,b	1055 sh	
	1082 vs	ν_{as}-$B_{(4)}$-O
1175 s,b		
	1170 sh	
	1348 vs	
1370 vs,b		
	1477 vs	ν_{as}-$B_{(3)}$-O
1492 vs		
1660 m,b	1635 m	δ-H-OH
	2565 sh	
2970 vw	2957 vw	-NR_4^+
3030 w	3017 w	
3440 vs,b	3407 vs,b	ν-OH

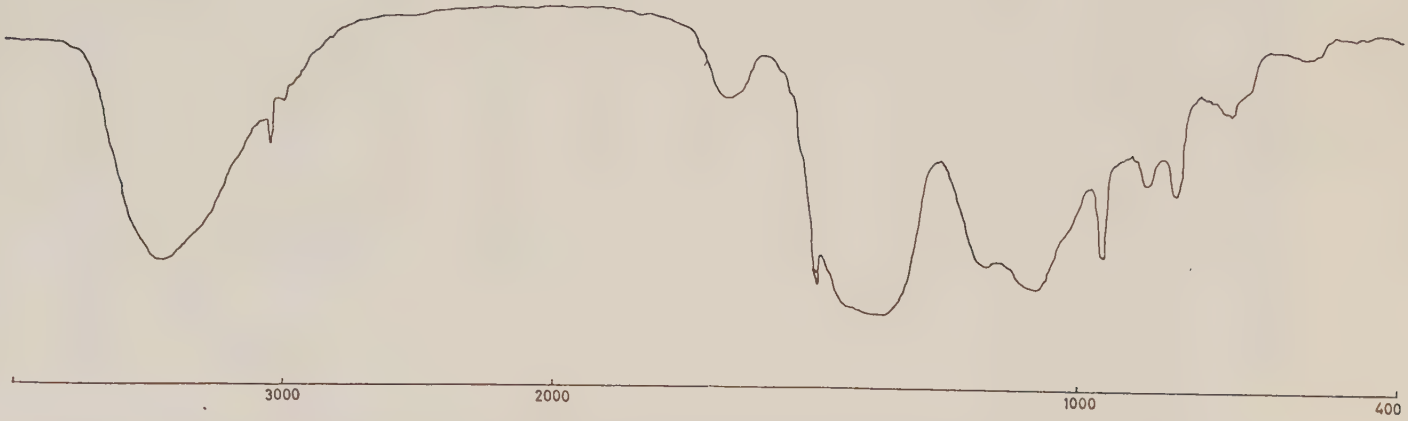


Abb. 7 IR-Spektrum von $[CH_3)_4N]\,[B_3O_3(OH)_4]\cdot H_2O$ im Bereich von 400-4000 cm^{-1}, KBr-Preßling

3.3.1.4 Die IR-Spektren der Heptaborate

Die Infrarotspektren von Tributylbenzylammonium- und Tetrabutylammoniumheptaborat, deren Banden in der Tabelle 18 aufgeführt sind, werden mit den Spektren der Pentaborate verglichen und dabei die charakteristischen Unterschiede herausgearbeitet. Außerdem wird das IR-Spektrum der Borsäure (Abb. 9) zur Auswertung herangezogen, um mit seiner Hilfe feststellen zu können, ob es sich bei den Produkten mit einem Base:Bor-Verhältnis von 1:7 wirklich um Heptaborate oder um eine lose Anlagerung von Borsäuremolekülen an das Pentaborat handelt. Tributylbenzylammoniumhydroxid und Tetrabutylammoniumhydroxid sind die einzigen Basen dieser Untersuchungsreihe, die beim Hydrolysieren von Borestern Heptaborate bilden.
Den ersten Unterschied im IR-Spektrum beim Vergleich mit einem Pentaborat findet man bei 675 cm^{-1}. Diese Bande tritt bei Heptaboraten mit einer erheblich stärkeren Intensität auf, was vermuten läßt, daß es sich um eine charakteristische Gruppenfrequenz (Pulsationsschwingung) des Heptaboratanions handelt, welche die sonst dort erscheinende γ-OH-Bande überlagert.
Im wesentlichen unverändert ist die γ-B_3-O-Bande bei 708 cm^{-1}, während sich im Vergleich zum Tributylbenzylammoniumpentaborat die von der symmetrischen Schwingung des drei- und vierbindigen Bors stammenden Banden um einige Wellenzahlen nach oben verschoben haben.
Ein wesentlicher Unterschied tritt im Bereich der asymmetrischen Valenzschwingung des vierbindigen Bors auf. Hier findet man nur zwei starke Banden, nämlich um 1035 cm^{-1} und um 1150 cm^{-1}; die bei den Pentaboraten auftretende dritte starke Bande um 1090 cm^{-1} fehlt. Die beiden Banden der asymmetrischen Valenzschwingung des dreibindigen Bors liegen bei 1310 cm^{-1} und 1435 cm^{-1}, also im gleichen Bereich wie beim Spektrum des Pentaborats.
Nicht vorhanden ist natürlich beim lösungsmittelfreien Heptaborat die Carbonylbande des Lösungsmittels Aceton bei 1710 cm^{-1}.

Der Unterschied der Infrarotspektren von Pentaborat und Heptaborat ist nicht besonders groß. Diese Tatsache spricht für eine recht ähnliche Struktur des Heptaborats, von dem bisher keine genaueren Strukturvorschläge existieren, mit der des Pentaborats. Andererseits sind die charakteristischen Banden der Borsäure im Heptaboratspektrum nicht zu finden, so daß eine Pentaboratstruktur mit zwei eingelagerten H_3BO_3-Molekülen nicht in Frage kommt. Vermutlich hängen in der Struktur an der zentralen Pentaborateinheit noch zwei Boratome in Form einer ankondensierten Seitenkette $-O-B(OH)-OB(OH)_2$, wie sie von einigen Hexaboraten in der Form $-OB(OH)_2$ bekannt ist (s. Kap. 4,6).

Tabelle 18 IR-Daten der Heptaborate

$(C_4H_9)_4N^+$-	$C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3^+$-	$[B_7O_6(OH)_{10}]^-$
	(Wellenzahl in cm^{-1})	Zuordnung
462 m	462 w	δ_s-$B_{(4)}$-O
475 vw	520 vw	δ-$B_{(3)}$-O
518 w		
578 vw		
672 m	675 m	γ-OH, $_p[B_7O_6(OH)_{10}]$?
708 m	705 m-s	γ-$B_{(3)}$-O
725 sh		
742 w	730 m	δ-C-H
780 s	783 s	ν_s-$B_{(4)}$-O
818 sh	820 sh	
875 sh	878 vw	
920 s	925 s	ν_s-$B_{(3)}$-O
1035 s	1038 s	
1110 sh		ν_{as}-$B_{(4)}$-O
1140 s	1160 s	
1213 w	1225 w,b	δ-OH
1310 vs	1310 vs	ν_{as}-$B_{(3)}$-O
1435 vs,b	1435 vs,b	
1655 vw,b	1650 vw,b	δ-H-O-H
2885 w	2890 sh	ν-CH
2980 m	2985 m	$-NR_4^+$
3390 vs,b	3420 s,b	ν-OH

Abb. 8 IR-Spektrum von $[(C_4H_9)_4N][B_7O_6(OH)_{10}]$ im Bereich von 400-4000 cm^{-1}, KBr-Preßling

Abb. 9 IR-Spektrum von H_3BO_3 im Bereich von 600-4000 cm^{-1}, KBr-Preßling

3.3.2 Ramanspektroskopische Untersuchungen

Die Ramanspektroskopie war als Untersuchungsmethode zur Charakterisierung von Bor-Sauerstoff-Verbindungen bis vor einiger Zeit weitaus weniger stark verbreitet wie die Infrarotspektroskopie. Sie bietet sich aber, vor allem in Kombination mit IR-Untersuchungen, an, weil die beiden Spektrenarten sich gut gegenseitig ergänzen.

Es gibt auf dem ramanspektroskopischen Gebiet der Borate einige ältere Veröffentlichungen von Hibben (35), Nielsen (36) und von Goubeau (37) über Boroxol-Verbindungen. Bei den neueren Publikationen über Ramanfeststoffspektren der Borate findet man eine Normalkoordinatenanalyse für das Kaliumpentaborat von Devarajan et al. (38), sowie Untersuchungen an Ammoniumboraten, die Janda (39) durchgeführt hat. Letzterer hat sich außerdem, wie beispielsweise auch Maya (40), besonders mit der Ramanspektroskopie von in Lösung befindlichen Borationen beschäftigt. Bei der Zuordnung der in dieser Arbeit aufgenommenen Feststoff-Ramanspektren soll vor allem auf die Untersuchungen von Janda zurückgegriffen werden.

3.3.2.1 Die Methode der Ramanspektroskopie

Als Raman-Effekt bezeichnet man die Erscheinung, die sich beim Bestrahlen einer Substanzprobe mit monochromatischem Licht in Form verschiedener schwächerer Streulinien senkrecht zur Linie des angeregten Lichtes zeigt. Für das Auftreten dieses Effektes sind Änderungen der Polarisierbarkeit des Moleküls durch angeregte Schwingungen verantwortlich. Voraussetzung für das Entstehen eines Infrarotspektrums ist dagegen die Änderung des Dipolmomentes der Bindung durch die Schwingung. Im Ramanspektrum gelten für das Auftreten von Linien folgende Auswahlregeln: Schwingungen, die zu allen Symmetrieelementen

symmetrisch sind, also die total symmetrischen Schwingungen, sind im Ramanspektrum stets erlaubt und besitzen die größte Intensität. Bei Molekülen mit einem Inversionszentrum sind alle zu diesem Zentrum symmetrischen Schwingungen im Infrarotspektrum verboten; dagegen sind sie im Ramanspektrum erlaubt. Diese Gesetzmäßigkeit bezeichnet man als Alternativverbot.

3.3.2.2 Aufnahmetechnik

Die Feststoffspektren der dargestellen Borate wurden mit einem Cary 82-Laser-Raman-Spektrometer registriert. Dabei diente als Lichtquelle ein Argon-Ionengas-Laser. Zur Anregung der Ramanstreustrahlung wird das Licht der blauen Spektrallinie bei 488,0 nm verwendet. Da einige Borate stark fluoreszierten, wurden sie vor der Messung drei Stunden mit dem Laserstrahl bestrahlt, was dann meistens die Aufnahme eines auswertbaren Spektrums ermöglichte. Das Auflösungsvermögen des Gerätes beträgt 0,25 cm^{-1}, die mechanische Wellenzahlgenauigkeit $\pm$0,3 cm^{-1} sowie die Wellenzahlreproduzierbarkeit 0,1 cm^{-1} und besser.
Alle Spektren wurden im Bereich von 400 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} aufgenommen. In diesem Bereich findet man die Linien fast aller Schwingungen der Boratanionen.
Ramanspektren wurden nur von den Pentaboraten aufgenommen; die Banden sind in den Tabellen 19, 20, 21 zusammengestellt. Bei den Triboraten war es nicht möglich, auswertbare Spektren zu erhalten, weil sie besonders stark fluoreszieren. Auch die Verwendung eines roten Lasers brachte keine besseren Ergebnisse.

3.3.2.3 Die Ramanspektren der Pentaborate

Es wurde versucht, die Linien der einzelnen Molekülschwingungen der Ramanspektren durch Vergleich mit den Banden der aufgenommenen Infrarotspektren den einzelnen Boratschwingungen zuzuordnen. Die Deutung ist jedoch recht schwierig, zumal mit größerem organischen Kationen die Auswertung noch komplizierter wird. Die Ergebnisse (Tabelle 17 - 21) zeigen folgendes:
Im Bereich zwischen 483 und 491 cm^{-1} findet man die schwache Bande der Deformationsschwingung des vierbindigen Bors. Die von Janda (32) der Pulsationsschwingung ν_p des Pentaboratanions zugeordnete, meist ziemlich starke Linie befindet sich zwischen 521 und 532 cm^{-1}. Diese Linie ist durch ihre wenig veränderliche Lage ein wertvolles Indiz zu der Aussage, daß ein Pentaborat vorliegt. Je niedriger die Linie für ν_p-$[B_5O_6(OH)_4]^-$ erscheint, umso lockerer muß die $[B_5O_6(OH)_4]^-$-Gruppe in den Kristall eingebaut sein, so daß trotz der Wasserstoffbrückenbindungen eine relativ ungehinderte Gerüstschwingung des Ions möglich ist. In den Spektren der Phosphonium- und Arsoniumpentaborate ist diese Linie jedoch von weitaus geringerer Intensität, was bedeutet, daß der Anteil dieser Schwingung gegenüber allen anderen möglichen Schwingungen in den Boraten mit großem Kation recht gering ist.

Beim Triphenylmethylphosphonium-, Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylarsoniumpentaborat (Tabelle 21) erscheinen zwei mittelstarke Linien um 615 cm^{-1} und im Bereich zwischen 672 und 680 cm^{-1}, die von den C-H-Deformationsschwingungen der aromatischen Ringe stammen müssen.

Die symmetrische Valenzschwingung des vierbindigen Bors erzeugt im Bereich von 760 bis 774 cm^{-1} eine Linie, die mit geringer bis mittlerer Intensität bei etwas niedrigeren Wellenzahlen als in den entsprechenden IR-Spektren erscheint. Zwischen 904 und 919 cm^{-1} liegt eine Linie mittlerer Intensität, welche durch die symmetrische Schwingung des dreibindigen

Bors verursacht wird. Auch diese Raman-Linie erfährt gegenüber der jeweiligen IR-Bande eine Verschiebung um 2 bis 18 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen.
Bei den Phosphonium- und Arsoniumboraten findet man benachbart zur Linie des dreibindigen Bors im Bereich von 925 bis 932 cm^{-1} jeweils eine Linie, die sich nicht klar zuordnen läßt, aber wohl durch Aromaten-Schwingungen verursacht wird. Mindestens eine starke Raman-Linie findet man bei jedem Pentaboratspektrum im Bereich zwischen 957 und 1029 cm^{-1}. Sie stammt von der asymmetrischen Valenzschwingung des vierbindigen Bors. Vielleicht ist diese Schwingung auch für die Linie zwischen 1088 und 1174 cm^{-1} verantwortlich, welche jedoch nicht in allen Spektren erscheint. Die Borate, in deren Kation Benzolringe vorkommen, zeigen in ihren Spektren zwischen diesen beiden noch eine dritte recht starke Linie um 1030 cm^{-1}, die von rocking-Schwingungen der C-H-Fragmente des Benzolrings herrührt. Auch die Linie der asymmetrischen Valenzschwingung des vierbindigen Bors erscheint hier bei niedrigeren Wellenzahlen wie in den entsprechenden IR-Spektren.

Der asymmetrischen Schwingung des dreibindigen Bors werden Linien um 1320 cm^{-1} und im Bereich von 1400 bis 1464 cm^{-1} zugeschrieben. Sie treten aber nicht bei allen Spektren gleichermaßen in Erscheinung. Auffällig beim Vergleich der Raman- und IR-Spektren ist, abgesehen von den unterschiedlichen Intensitäten, die Verschiebung der Raman-Linien zu etwas niedrigeren Wellenzahlen gegenüber der entsprechenden Infrarot-Bande. Allerdings ist die Raman-Linie nicht bei jeder Schwingungsart um genau den gleichen Wert verschoben.

Die wichtige Gruppenfrequenz der Pentaborateinheit, die Pulsationsschwingung, tritt als quasi-totalsymmetrische Schwingung (32) in den Ramanspektren meist mit relativ hoher Intensität auf. Symmetriebetrachtungen am $[B_5O_6(OH)_4]^-$-Ion,

in dem praktisch zwei Triborateinheiten über ein gemeinsames vierbindiges Boratom miteinander verbunden sind zeigen, daß diese Schwingung nur ramanaktiv sein kann. In den IR-Spektren findet man im Bereich um 520 cm^{-1} lediglich eine Bande mit sehr geringer Intensität, die der Deformationsschwingung des dreibindigen Bors zugeordnet wird. Die Ramanspektroskopie liefert damit zusätzlich zur IR-Spektroskopie ein wertvolles Hilfsmittel für die Identifizierung der Pentaborate.

Tabelle 19 Ramanspektren von Ammonium-, Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Tetramethylammoniumpentaborat

NH_4^+- ·1,5 Aceton	$CH_3NH_3^+$- ·0,5 Aceton	$(CH_3)_2NH_2^+$- ·0,5 Aceton	$(CH_3)_3NH^+$- ·0,5 Aceton	$(CH_3)_4N^+$- ·0,5 Aceton	$[B_5O_6(OH)_4]^-$
(Wellenzahl in cm^{-1})					Zuordnung
460 w	471 vw	458 vw		458 w	
491 w	488 m	483 w	487 w	488 w	δ_s-$B_{(4)}$-O
511 w					
532 m	529 vs	527 s	525 vs	527 vs	ν_p-$[B_5O_6(OH)_4]^-$
556 s			568 vw		
768 m	774 w	771 w	770 w	760 s	ν_s-$B_{(4)}$-O
785 w		786 vw	781 vw	791 w	
			820 s		
		884 sh	881 m		
		890 m-s			
918 m	917 m	919 m	915 m	913 m	ν_s-$B_{(3)}$-O
	990 m		985 m	957 m-s	ν_{as}-$B_{(4)}$-O
1088 vw				1174 w	
				1233 w	
			1457 w		
			1475 w		ν_{as}-$B_{(3)}$-O

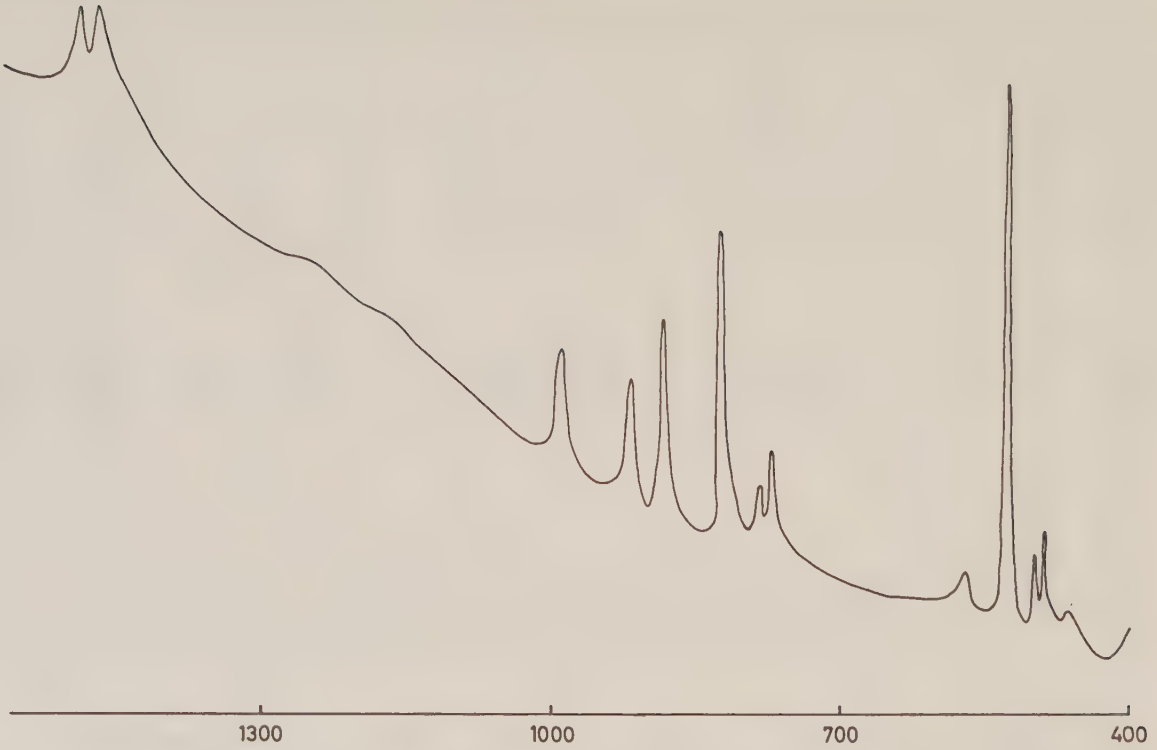


Abb. 10 Raman-Spektrum von $[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton im Bereich von 400-1600 cm^{-1}. KBr-Preßling

Tabelle 20 Ramanspektren von Cholinium-, Tributylbenzylammonium- und Cyclododecylammoniumpentaborat

$(CH_3)_3NC_2H_4OH^+$-·0,5 Aceton	$C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3^+$-	$C_{12}H_{26}N^+$-·0,5 Aceton	$[B_5O_6(OH)_4]^-$
	(Wellenzahl in cm^{-1})		Zuordnung
462 vw	453 vw		
488 vw	488 vw	490 vw	δ_s-$B_{(4)}$-O
		514 vw	
527 s	526 s	531 s	ν_p-$[B_5O_6(OH)_4]^-$
	570 vw	572 vw	
	623 m		
720 m	710 vw		
	731 w		
765 w	736 w	770 w	ν_s-$B_{(4)}$-O
	802 w,b	809 vw	
	840 w	838 vw	
	875 m	859 vs	
912 w	907 m	904 w	ν_s-$B_{(3)}$-O
954 w			
	1005 vs		
1027 w	1034 m		ν_{as}-$B_{(4)}$-O
	1063 w,b	1065 vw	
		1078 vw	
	1118 w,b	1090 w	ν_{as}-$B_{(4)}$-O
1138 w,b	1163 vw		
	1190 vw	1196 w	
	1216 m		
1282 w			
	1319 w,b	1312 m	ν_{as}-$B_{(3)}$-O
		1345 w	
		1447 s	
1452 m	1400 s,b	1464 vs	ν_{as}-$B_{(3)}$-O
1547 w			
	1585 w		

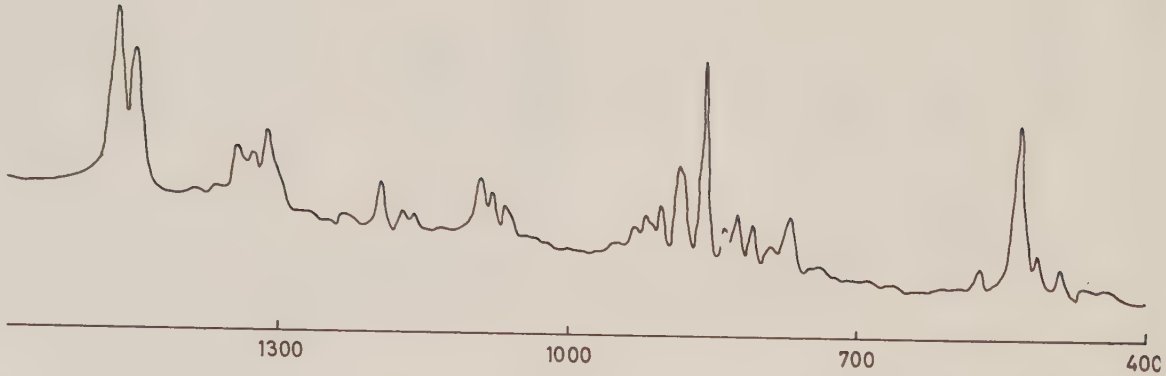


Abb. 11 Raman-Spektrum von $[C_{12}H_{26}N][B_5O_6(OH)_4] \cdot 0{,}5$ Aceton im Bereich von 400-1600 cm^{-1}

Tabelle 21 Ramanspektren von Triphenylmethylphosphonium-, Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylarsoniumpentaborat

$(C_6H_9)_3PCH_3^+$- ·0,5 Aceton	$(C_6H_5)_4P^+$- ·0,5 Aceton	$(C_6H_5)_4As^+$-	$[B_5O_6(OH)_4]^-$
	(Wellenzahl in cm^{-1})		Zuordnung
488 vw			δ_s-$B_{(4)}$-O
521 w	525 m	528 w	ν_p-$[B_5O_6(OH)_4]^-$
613 m	615 m	615 m	δ-CH arom.
674 m	680 m	672 m	
721 w	728 w		
763 vw	762 w	764 w	ν_s-$B_{(4)}$-O
790 vw	853 vw		
905 vw	910 vw	914 vw	ν_s-$B_{(3)}$-O
927 vw	925 vw	932 w	
985 sh			
998 vs	1001 vs	1004 vs	ν_{as}-$B_{(4)}$-O
1027 m	1029 s	1025 s	
	1101 m	1084 m	ν_{as}-$B_{(4)}$-O
1108 m	1110 m		
1163 w	1171 w	1170 vw	
1188 w	1195 w	1190 w	
	1442 vw		
	1488 vw		
	1577 m		
	1588 s	1580 s	

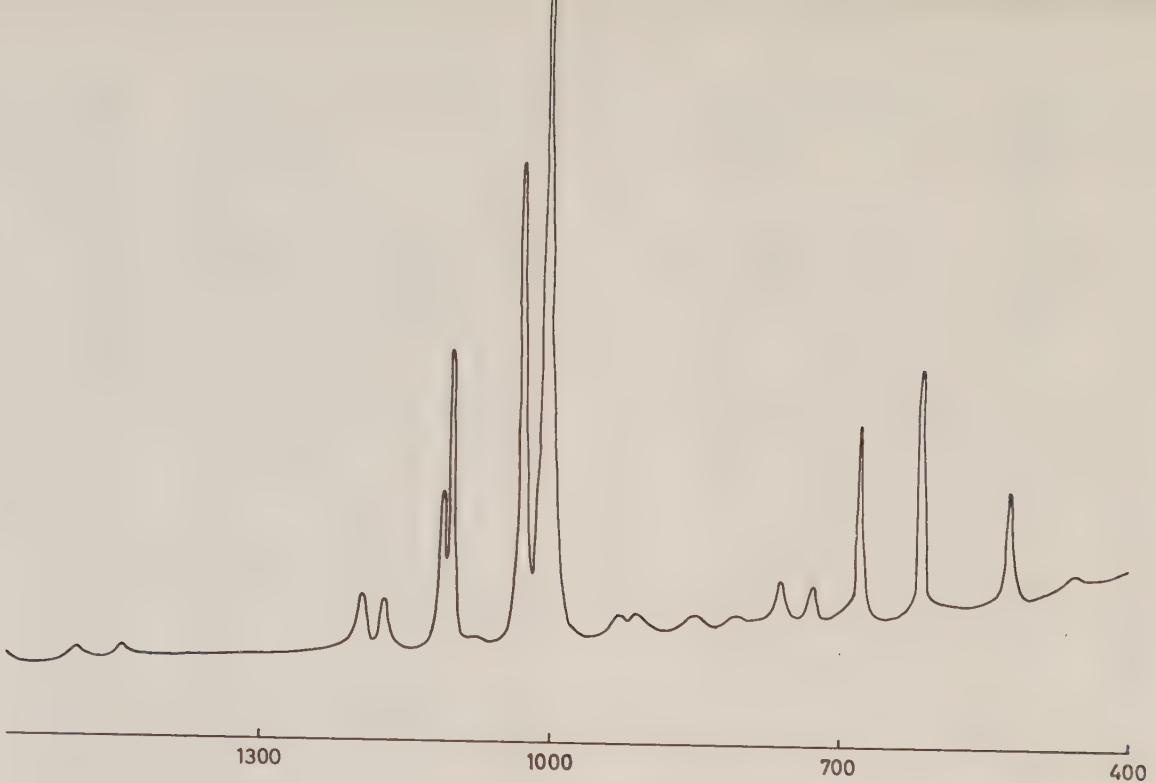


Abb. 12 Raman-Spektrum von $[(C_6H_5)_4P][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton im Bereich von 400-1600 cm^{-1}

3.4 Röntgendiffraktogramme

Neben der Spektroskopie ist eine weitere mögliche Methode zur Beschreibung von Strukturen die der Pulverdiffraktometeraufnahmen. Diese Aufnahmen zeigen für jede kristalline Substanz ein ganz charakteristisches Diffraktogramm und sind auch von mikrokristallinen Stoffen erhältlich. Da die von mir dargestellten Borate alle feinkristallin waren, konnte man nur diese Methode mit zur Identifizierung der Substanzen heranziehen und leider nicht die Röntgenstrukturanalyse.
Bei der Pulvermethode reflektieren die Kristalle den Röntgenstrahl, wenn einer ihrer Netzebenensätze einen Winkel Θ mit dem primären Röntgenstrahl bildet und somit die Braggsche Gleichung

$$n\lambda = 2\, d \sin\Theta \qquad (12)$$

erfüllt ist (41). Die reflektierten Strahlenbündel schließen mit der Primärstrahlrichtung einen Winkel von 2Θ ein, und so liefert die Aufzeichnung der Intensität der reflektierten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit der 2Θ-Werte eine Beschreibung der Kristallinität der vermessenen Substanzen. Finden sich auf einem Diffraktogramm keine scharfen Reflexe, sondern nur wenige, sehr breite Bereiche, so ist das ein Hinweis auf den amorphen Charakter der vermessenen Substanz; andererseits zersetzen sich auch manche Substanzen unter der Einwirkung des Röntgenstrahls. Über die Braggsche Gleichung läßt sich zu jedem 2Θ-Wert der zugehörige Netzebenenabstand d_{hkl} errechnen.
Die Diffraktogramme der untersuchten Substanzen wurden mit CuK_α-Strahlung aufgenommen. Alle dargestellten Pentaborate sind röntgenkristallin, und die zugehörigen Reflexe sind in den Tabellen 22-24 aufgeführt.

Tabelle 22 Röntgendaten der Methylammoniumpentaborate [2θ in °]

NH_4^+- ·1,5 Aceton	$CH_3NH_3^+$- ·0,5 Aceton	$(CH_3)_2NH_2^+$- ·0,5 Aceton	$(CH_3)_3NH^+$- ·0,5 Aceton	$(CH_3)_4N^+$- ·0,5 Aceton	$[B_5O_6(OH)_4]^-$
		10,4 vs	10,3 s	10,2 m	
			10,8 vw	11,4 s	
	11,4 s	12,6 w	12,9 s	12,1 vw	
	12,1 vw		13,3 vs		
		13,6 s			
14,9 s	14,5 w,b	14,2 s	15,2 w		
15,4 sh	15,3 w	15,5 m	16,1 vs	15,9 s	
16,5 m	16,4 vs	16,3 vs		16,4 w-m	
	17,3 sh		18,8 s	18,6 s	
	18,8 vw			19,1 w	
19,1 vw	19,5 w,b	19,7 m	20,3 vs	10,5 w	
				20,0 m	
20,4 vw				20,8 w	
21,5 vw	21,4 m	21,2 s	21,6 m	21,2 m	
	22,3 w	22,0 w		22,2 vw	
	23,2 sh	22,8 w,b	23,5 w		
	23,8 vs		24,0 m	23,8 vs	
	24,8 s	24,3 s	24,7 m	24,9 s	
25,3 m	25,6 s	25,7 s	26,0 m	25,4 w	
			26,8 w	26,6 vw	
	26,9 m				
27,7 vs	27,1 m	27,2 m	28,1 w	27,5 w	
28,0 vs	28,9 vw	28,1 w	29,2 vw	28,2 vw	
29,9 m	29,8 vw	29,1 w	29,7 vw	29,4 vw	
		29,7 w	30,1 vw	30,2 w	
	30,2 vw		30,8 w	30,5 sh	
31,3 m	31,0 s	31,2 m		31,2 w	
			32,1 vw	32,3 vw	
32,3 w		32,3 vw	33,0 w	32,8 w	
	33,4 w	33,2 vw			
	34,0 w	34,0 w			
34,9 w,b	34,5 w	34,5 w			

Tabelle 23 Röntgendaten von Cholinium-Tributylbenzylammonium-Cyclododecylammoniumpentaborat [2θ in °]

$(CH_3)_3NC_2H_4OH^+$- ·0,5 Aceton	$C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3^+$-	$C_{12}H_{26}N^+$- ·0,5 Aceton	$[B_5O_6(OH)_4]^-$
	5,8 vs	7,7 vs	
	7,5 m	8,8 w	
10,4 m	10,6 s		
12,3 s	11,5 w	11,2 s	
12,8 sh	12,8 w	13,0 m	
13,3 w	13,9 vw	14,0 w	
	14,7 vw		
	15,3 vw	15,8 vs	
16,1 vs			
	17,2 w	17,5 vw	
18,5 vs	18,1 vw	19,4 sh	
19,1 w	19,5 w	19,8 vs	
19,6 sh			
20,0 m	20,7 m	20,8 vw	
21,3 m	21,5 sh	21,5 vs	
22,5 vw	23,0 vw	23,0 m	
24,0 vs	23,8 s	24,0 vs	
24,8 vs		24,8 sh	
25,1 sh	25,2 vw		
25,9 vw	26,0 vw		
26,8 vw		26,4 m	
27,6 vw		27,2 m	
28,1 vw		28,1 vw	
29,0 vw		28,5 m	
29,8 w		30,0 w	
		30,2 sh	
30,7 w		31,0 vw	
31,2 vw		31,9 w	
31,8 vw			
33,1 w		33,0 vw	
33,6 w		33,8 vw	
34,6 vw			

Tabelle 24 Röntgendaten von Triphenylmethylphosphonium-, Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylarsoniumpentaborat [2θ in °]

$(C_6H_5)_3PCH_3^+$- ·0,5 Aceton	$(C_6H_5)_4P^+$- ·0,5 Aceton	$(C_6H_5)_4As^+$- ·	$[B_5O_6(OH)_4]^-$
8,5 m	8,4 m		
9,3 m	8,7 m	8,6 m,s	
10,2 vw			
11,1 s			
12,5 vs			
14,0 sh	13,7 vs	13,4 vs	
14,5 s	14,7 s	14,4 s	
15,1 vs	15,2 s	14,8 s	
15,8 m			
16,2 s		16,2 vw	
16,7 m	16,7 vw		
18,5 vs	17,6 m	17,5 m	
19,3 s,b			
20,3 w	20,0 s	19,8 m	
21,1 m	21,3 vs	21,0 vs	
22,0 vs	21,9 m	21,6 m-s	
23,0 w	22,7 m	22,4 m-s	
23,5 m	23,2 vs	23,1 s	
24,2 s		24,4 m	
25,2 m	25,7 m		
		26,2 w	
26,6 vw	26,5 w		
27,3 w	27,2 vw		
28,8 vw	27,6 vw	28,2 w	
29,3 w	28,3 w		
	29,6 w	29,4 w	
30,3 w,b	30,6 m	30,4 w	
31,7 w	31,8 vw		
32,1 w,b	32,2 vw		
32,8 vw	32,5 vw		
33,4 vw			
34,1 w	34,1 w,b	34,2 w	

4. Diskussion zum Verlauf der Experimente

4.1 Ammoniumborate

Wie im Kapitel 2.2.1 beschrieben, wurden bei der Darstellung von Ammoniumpentaboraten in Aceton bei Molverhältnissen von NH_3:B zwischen 1:5 und 1:20 immer Borate der Zusammensetzung $NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot x$ Aceton erhalten, wobei x die Werte 0,1 bis 1,7 annehmen kann, was schlecht zu reproduzieren ist. Beim molaren Ausgangsverhältnis von 1:50 wurde ein Produkt gewonnen, das zum großen Teil aus Borsäure bestand; siehe Tabelle 1, Kap. 2.2.1. Das Ammoniumpentaborat unterscheidet sich bei gleichartiger Versuchsdurchführung damit von den anderen Pentaboraten mit organischen Kationen, welche mit genau 0,5 Mol Aceton auskristallisieren. Eine Erklärung für den unterschiedlichen Einbau von Aceton in die Kristalle des Ammoniumpentaborats ist vielleicht in dem sofort einsetzenden Fällungsvorgang zu suchen. Dabei ist denkbar, daß eine leicht veränderte Rühr- und Tropfgeschwindigkeit für die variierenden Anteile von Aceton verantwortlich ist. Es gelang jedoch beim Ansatz 1:10:10 die reproduzierbare Darstellung eines acetonhaltigen Produkts, dessen Analysenwerte innerhalb der Fehlergrenze mit der Formel $NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 1{,}5$ Aceton übereinstimmen. Dieser recht hohe Anteil an Aceton ist sicher nur möglich, weil das Kation NH_4^+, verglichen mit den anderen organischen Kationen, nur wenig Raum einnimmt und daher für mehr Aceton Platz läßt. Eine weitere Sonderstellung nimmt das IR-Spektrum des Ammoniumpentaborats ein, das im Bereich der asymmetrischen Valenzschwingung des vierbindigen Bors nur zwei statt sonst drei Banden zeigt.

Früher wurden schon andere Ammoniumpentaborate dargestellt und untersucht: Durch Boresterhydrolyse mit Ammoniak im weniger polaren Lösungsmittel Dioxan erhielt Heller ein lösungsmittelfreies Ammoniumpentaborat (9). Beim Einleiten von Ammoniak in eine DMF-Lösung von Borsäure gelang Lehmann (42) die Darstellung von $NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 1$ DMF.

Die aufgenommenen Röntgen-Diffraktionsaufnahmen zeigen, daß die Verbindung $NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 1{,}5$ Aceton kristallin ist. Vom in der Natur als Mineral Larderellit vorkommenden $NH_4[B_5O_7(OH)_2]\cdot H_2O$ wurde durch Röntgenstrukturanalyse die Struktur aufgeklärt (43). Die monoklin kristallisierende Substanz ist jedoch ein Kettenborat. Das Inselboratanion $[B_5O_6(OH)_4]^-$ ist allerdings, wie die Röntgenstrukturanalysen zeigen, in den synthetischen monoklinen Boraten α-$NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$ (44) und ß-$NH_4[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$ (45) enthalten.

4.2 Methylammoniumborate

Bei den von mir durchgeführten Untersuchungen zur Darstellung von Methylammoniumboraten durch Hydrolyse von $B(OCH_3)_3$ in Gegenwart methanolischer CH_3NH_2-Lösung erhält man Borate in einem Variationsbereich der Verhältnisse CH_3NH_2:B von 1:7 bis 1:50. Unterhalb des Ausgangsverhältnisses von 1:15 bilden sich Borate, bei denen die Analysenwerte ein Kation:Bor Verhältnis von etwa 1:3,8 ergeben. Die Infrarotspektren dieser Verbindungen zeigen, daß es sich dabei um ein Gemisch aus Triborat und Pentaborat handelt. Je nach Analysenverhältnis ist eine Zunahme oder Abnahme in der Intensität der für die Triborate charakteristischen Banden bei 860 cm^{-1} und 812 cm^{-1} zu beobachten. Gleichzeitig sieht man ein gegenläufiges Verhalten der bei den Pentaboraten um 921 cm^{-1} liegenden Bande, die von der symmetrischen Valenzschwingung des dreibindigen Bors stammt. Im Variationsbereich der molaren Ausgangsverhältnisse von 1:15 bis 1:21 erhält man Pentaborate, bei denen das Produkt aber noch kein klares 1:5 Verhältnis von Kation zu Bor zeigt, wie aus Tabelle 2, Kapitel 2.2.2 zu entnehmen ist. Aus den Analysenwerten für die Ansätze 9-11 ergibt sich, daß eindeutig das Produkt $[CH_3NH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot O{,}5$ Aceton entstanden ist. Bei sehr großem Überschuß an eingesetztem $B(OCH_3)_3$ bildet sich ein Niederschlag, der im wesentlichen

aus Borsäure besteht und nur wenig Pentaborat enthält. Aus der Literatur (6) ist bisher nur ein Methylammoniumpentaborat bekannt, das die Zusammensetzung $[CH_3NH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$ hat und aus wäßriger Borsäurelösung und überschüssigem Methylamin erhalten wurde.

Das hier in der Versuchsreihe aus Aceton gewonnene Produkt $[CH_3NH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton entsteht unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen erst bei einem relativ hohen Überschuß an Borester, wobei die dreifache der theoretischen Menge an Bor eingesetzt werden muß, um überhaupt ein Pentaborat zu bilden. Die C- und H-Werte gehen beim Ansatz Nr. 3 (Tabelle 2, Kap. 2.2.2) eher in Richtung eines etwas stärker acetonhaltigen Produkts, lassen sich aber nicht ohne weiteres mit einer bestimmten Menge Aceton berechnen, da dann Fehler beim Borgehalt auftreten. Die in dieser Reihe bei den Ansätzen 4,5 und 6 erhaltenen Analysenwerte sowie die im Bereich der asymmetrischen IR-Valenzschwingung des vierbindigen Bors auftretende Veränderung an den drei Banden, welche noch stärker zu einem breiten Bereich verschmelzen, deuten darauf hin, daß sich der Doppelring des Pentaboratanions noch nicht in allen Struktureinheiten gleichmäßig ausgebildet hat. Leider ist die Aufnahme von Ramanspektren der Verbindung $[CH_3NH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton äußerst schwierig, da die Substanz die stärkste Fluoreszenz aller in dieser Arbeit dargestellten Pentaborate hat.
Das Röntgendiffraktogramm der Substanz ist erheblich bandenreicher als das der Ammoniumpentaborate. Diese Tatsache sagt aber noch nichts über eine andere Gitterstruktur aus, da die Anordnungen in der Elementarzelle durch die hinzukommende Methylgruppe verändert sein müssen.

4.3 Dimethylammoniumborate

Die Umsetzung von $B(OCH_3)_3$ und methanolischem Dimethylamin mit wenig Wasser in Aceton führt zur Bildung von Boraten, wenn ein drei- bis vierzigfacher Überschuß an Bor eingesetzt wird. Unterhalb des Base:Bor Ausgangsverhältnisses von 1:10 (Ansätze 1 bis 4, Tabelle 3, Kap. 2.2.3) entstehen allerdings nur Borate, die ein Gemisch aus Tri- und Pentaboraten sind, wobei das Pentaborat von größerem Anteil ist. Dies ist deutlich aus den IR-Spektren zu erkennen, bei denen beispielsweise die Bande der Pulsationsschwingung des Triborats bei 865 cm^{-1} nur schwach hervortritt. Die Spektren ähneln auch bei den Ansätzen 3 und 4 schon sehr stark denen der Pentaborate.
Bei einem zehn- bis achtzehnfachen Borüberschuß erhält man das reine Pentaborat $[(CH_3)_2NH_2][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton. Bei höherem Überschuß bekommt man dann wieder ein nicht einheitliches Gemisch, welches mit Borsäure angereichert ist. Die typischen Borsäurebanden im IR-Spektrum (von Ansatz 9) bei 1193 und 2280 cm^{-1} sind der Nachweis dafür, daß kein Hexaborat entstanden sein kann. Bei sehr starkem Überschuß an $B(OCH_3)_3$ kristallisiert beim Hydrolysieren wieder praktisch reine Borsäure aus.

Ein lösungsmittel- und wasserfreies $[(CH_3)_2NH_2][B_5O_6(OH)_4]$ wurde von Ferrari (6) aus wäßriger Borsäure und überschüssigem Dimethylamin gewonnen. Vineyard und Godt (46) erhielten das gleiche Produkt bei gleich großen Ausgangsverhältnissen von $B(OH)_3$ und $(CH_3)_2NH$ in einem Benzol-/Wasser-Gemisch. Schließlich bekam Lehmann (47) ein Pentaborat auf ganz anderem Wege: Beim Kochen von Borsäure in DMF zersetzt sich nämlich das Lösungsmittel zu Dimethylamin und Formaldehyd und aus der Lösung kristallisiert $[(CH_3)_2NH_2][B_5O_6(OH)_4]\cdot 1$ DMF aus.
Im Gegensatz zur Umsetzung mit Methylamin entsteht mit Dimethylamin in Aceton das Pentaborat $[(CH_3)_2NH_2][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton bereits bei einem molaren Ausgangsverhältnis von 1:10.

Es muß also mindestens die zweifache der theoretisch notwendigen Menge an $B(OCH_3)_3$ eingesetzt werden. Damit verdoppelt sich etwa der Bereich, in dem das obige Produkt erhalten wird. Bei höherem Überschuß an Bor, wie im Ansatz 8, (Tabelle 3, Kap. 2.2.3) weichen die Analysenwerte schon stärker von der angegebenen Zusammensetzung ab.

Ein wesentlicher Faktor bei der Boratbildung ist die Basizität der verwendeten Substanzen. Dimethylamin ist mit einem pK_s von 10,73 aber nur unwesentlich basischer als Methylamin, das einen pK_s-Wert von 10,66 hat. Es ist nicht anzunehmen, daß diese geringfügig höhere Basizität die Ursache für das unterschiedliche Verhalten bei der Pentaboratbildung ist. Hier dürften sterische Faktoren für das unterschiedliche Kristallisationsverhalten verantwortlich sein. Das aufgenommene Röntgendiffraktogramm gibt Aufschluß über die Kristallinität der Substanz und ähnelt stark dem des Methylammoniumpentaborats.

4.4 Trimethylammoniumborate

Beim Versuch der Herstellung von Trimethylammoniumboraten aus methanolischer $(CH_3)_3N$-Lösung und $B(OCH_3)_3$ in wäßrigem Aceton kommt es zu keiner Kristallisation bei Ansätzen mit einem Base:Bor-Ausgangsverhältnis von 1:5, 1:7 und 1:9. Erst bei einem zehnfachen Überschuß an Bor erhält man überhaupt ein Produkt, das von den Spektren und Analysen her ein Pentaborat ist. Das Trimethylamin hat - im Vergleich mit den um eine bzw. zwei Methylgruppen ärmeren Verbindungen - die geringste Basizität mit einem pK_s-Wert von 9,81 und bildet keine Gemische aus Tri- und Pentaboraten.
Im Bereich der Base:Bor-Verhältnisse zwischen 1:16 und 1:28 erhält man das Produkt $[(CH_3)_3NH][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0,5$ Aceton. Wird der Boranteil im Ausgangsverhältnis noch weiter gesteigert, so entstehen Produkte, die einen gewissen Anteil

an freier Borsäure besitzen, was deutlich aus den entsprechenden IR-Spektren mit den Banden bei 1193 und 2280 cm^{-1} zu ersehen ist. So handelt es sich auch beim Ansatz 7 (Tabelle 4, Kap. 2.2.4) nicht etwa um ein Heptaborat, das gelegentlich mit organischen Basen gebildet wird, sondern um ein mit Borsäure vermischtes Pentaborat. Bei einem molaren Ausgangsverhältnis von 1:100 erhält man schließlich einen Niederschlag, der fast vollständig aus H_3BO_3 besteht.
Das an Lösungsmittel und Kristallwasser freie $[(CH_3)_3NH][B_5O_6(OH)_4]$ wurde bereits von Ferrari 1941 (6) aus wäßriger Borsäure und Trimethylamin erhalten. 1964 wurde das Produkt auch aus den gleichen Ausgangsverbindungen in einem Benzol-/Wasser-Gemisch erhalten (46). Mit $(CH_3)_3N$-Lösung und $B(OCH_3)_3$ in wäßrigem Aceton entsteht das Produkt $[(CH_3)_3NH][B_5O_6(OH)_4] \cdot 0{,}5$ Aceton bei einem dreifachen Überschuß der theoretisch notwendigen Bormenge ähnlich wie mit CH_3NH_2-Lösung. Der Bereich, in dem dieses Produkt erhalten wird, hat sich im Vergleich zum entsprechenden primären und sekundären Amin etwas erweitert. Charakteristischer als diese Tatsache ist aber, daß in Gegenwart des verhältnismäßig weniger basischen Trimethylamins keine Triborate gebildet werden.
Das Röntgendiffraktogramm zeigt, daß auch das feine weiße Pulver des Trimethylammoniumpentaborats kristallin ist.

4.5 Tetramethylammoniumborate

Die Umsetzung von $B(OCH_3)_3$ und $[(CH_3)_4N]OH$-Lösung in Aceton mit wenig Wasser ergibt im gesamten Base:Bor Bereich von 1:1 bis 1:100 Boratfällungen, die allerdings unterschiedliche Zusammensetzungen haben. Bei gleichen Ausgangsverhältnissen von Base und Bor entsteht in nicht reproduzierbarer Weise ein Produkt, das im Base:Bor-Verhältnis zwischen 1:1 und 1:2 variiert.
Die Analysenwerte beim Versuch 1 (Tabelle 5, Kap. 2.2.5) zeigen, daß es sich nicht um ein reines Orthoborat mit der Formel $[(CH_3)_4N][B(OH)_4]$ handeln kann.

Ein höherer Anteil an Bor führt im Bereich der Ausgangsverhältnisse von 1:2 bis 1:4 zu Triboraten. Es sind dies keine Gemische, wie den Analysenwerten und IR-Spektren zu entnehmen ist. Die schwach gelblichen Triborate sind jedoch äußerst hygroskopisch und neigen zu Zersetzungen. Bei der Aufnahme von IR-Spektren findet man bei 1660 cm^{-1} eine breite Bande mittlerer Intensität, die von der δ-H-O-H-Schwingung des sich leicht anlagernden Kristallwassers stammt. Die Analysenwerte weisen auf das Inseltriborat $[(CH_3)_4N][B_3O_3(OH)_4]\cdot H_2O$. Da aber nur sehr wenig Wasser für die Umsetzung von $B(OCH_3)_3$ eingesetzt wurde, ist anzunehmen, daß sich in erster Linie das kristallwasserfreie Triborat bildet, und durch den stark hygroskopischen Charakter der Verbindung Wasser aus der Umgebung aufgenommen wird, was sich auch beim Wägen verfolgen läßt. Die Verhältnisse bei der Boresterhydrolyse sind hier offenbar so, daß nicht genügend dreibindiges Bor in Form von Borsäure vorliegt, so daß nur Polyborate mit einem geringeren Kondensationsgrad gebildet werden können. Die Aufnahme eines Ramanspektrums dieser Verbindung ist auch in einer zugeschmolzenen Kapillare nicht möglich; sie wird durch die - auch beim Choliniumtriborat beobachtete äußerst starke Fluoreszenz verhindert. Bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen zersetzt sich die Substanz, und es ist nicht möglich, eine Aussage über ihre Kristallinität zu machen.

Setzt man die zehn- bis fünfzigfache Menge an $B(OCH_3)_3$ zu Beginn ein, so erhält man durchweg das Pentaborat $[(CH_3)_4N][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton. Wird dagegen der Ansatz von 1:10 im unpolaren Lösungsmittel Toluol durchgeführt, so erhält man $[(CH_3)_4N][B_5O_6(OH)_4]$ frei von Lösungsmittel und Wasser. Dieses Produkt wurde auch von Heller (1) aus Testbenzin erhalten. Sogar bei einem Ausgangsverhältnis von 1:100 wird mit dieser Base noch ein Pentaborat gebildet, wohingegen mit anderen Basen meistens reine Borsäure entsteht.

Für die Umsetzung mit Tetramethylammoniumhydroxid war ein unterschiedliches Verhalten gegenüber den entsprechenden Aminen zu erwarten. Die Base vermag kein Wasser abzuspalten, wie das für "Ammoniumhydroxid" und Aminhydrate charakteristisch ist. Sie liefert daher Hydroxylionen in hoher Konzentration und ist eine starke, den Alkalihydroxiden vergleichbare Base. Solche organischen Basen, die oft nur in Form eines zerfließlichen Hydrats erhalten werden können, sind bei höherer Temperatur unbeständig und zerfallen:

$$[(CH_3)_4N]^+OH^- \xrightarrow{130\text{-}135°} (CH_3)_3N + CH_3OH \qquad (13)$$

Dies muß beim Erwärmen der Reaktionsmischung berücksichtigt werden.

Das Tetramethylammoniumpentaborat liegt vermutlich in einer recht hohen Konzentration in der Lösung vor, so daß es trotz des verhältnismäßig polaren Lösungsmittelgemisches im Vergleich zu den Pentaboraten mit anderen Kationen so schnell ausfällt. Von den Pentaboraten lassen sich Röntgendiffraktogramme aufnehmen, die den kristallinen Charakter der Substanzen erkennen lassen.

4.5.1 Estervariation mit Tetramethylammoniumhydroxid

Untersuchungen über den Hydrolyseverlauf von Tris(alkoxy)-boranen $B(OR)_3$ sind in der Literatur mehrfach zu finden und Einzelheiten wurden auch schon im Kapitel 1 beschrieben. Von Scatterwood und Miller (14) wurde eine Abhängigkeit der Hydrolysegeschwingigkeit von der Größe der Alkylreste R erkannt. Steinberg und Hunter (15) ermittelten bei der Hydrolyse einer großen Zahl von Borsäureestern, daß die Hydrolysegeschwindigkeit neben der sterischen Hinderung noch durch andere Faktoren beeinflußt wird. So haben daneben der Aggregatzustand, die

Benetzbarkeiten, die Temperatur, die Löslichkeiten sowie I- und M-Effekte Einfluß auf den Verlauf der Hydrolyse. Auch die Polarität des Lösungsmittels spielt eine Rolle, da sie die Bildung des geladenen Übergangszustandes bei der Hydrolyse begünstigt (48). Die Hydrolyse einiger Borsäureester mit wäßriger KOH in organischen Lösungsmitteln wurde von Roß (3) auch im Hinblick auf den Kondensationsgrad der sich bildenden Kaliumpolyborate untersucht. Ein mit der zunehmenden Elektrophilie der Ester und der durch die Reaktion mit dem nukleophilen Hydroxid-Ion bedingten Verschiebung im Verhältnis des dreibindigen Bors zum vierbindigen Bor denkbarer Einfluß auf den Kondensationsgrad des Produktes konnte allerdings nicht festgestellt werden.

In dieser Arbeit sollte nun untersucht werden, ob die Hydrolyse von Tri-i-propyl-, Tri-n-butyl-, Tricyclohexyl- oder Tri-n-octylborat mit Tetramethylammoniumhydroxid bei gleichen Ausgangsverhältnissen zu anderen Produkten führt als die in Kapitel 2.2.5 geschilderte Umsetzung von Trimethylborat in Gegenwart dieser Base. Tetramethylammoniumhydroxid wurde deshalb für die Umsetzung der Borester ausgewählt, weil Versuche gezeigt hatten, daß mit dieser Base prinzipiell Borate unterschiedlichen Kondensationsgrades - wenn auch bei verschiedenen Ausgangsverhältnissen - entstehen können.
Im Verlauf der Hydrolysereaktion bildet sich innerhalb von zwei Stunden mit allen Estern ein weißer Niederschlag. Nach einer Stunde Verweilzeit wird der Niederschlag jeweils abfiltriert und mehrmals mit heißem Aceton gewaschen. Die Analysen der getrockneten Produkte zeigen, daß sich immer das Pentaborat $[(CH_3)_4N][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton bildet. Im Verlauf der zwei Stunden sind wahrscheinlich auch die sperrigen Ester vollständig hydrolisiert, bei denen die Hydrolyse infolge der sterischen Hinderung verzögert wird. Damit ist wohl das Konzentrationsverhältnis von drei- und vierbindigem Bor in den Ansätzen gleich, und es bildet sich innerhalb der Fehlergrenzen jeweils das gleiche Produkt.

Die bei der Hydrolyse entstehenden verschiedenen Alkohole verändern die Verhältnisse in der Lösung in Richtung auf ein anderes Produkt nicht Ihre Konzentration ist offensichtlich gegenüber der Lösungsmittelkonzentration viel zu gering, um die Polarität im Reaktionsmedium wesentlich zu ändern.

4.6 Tetra-n-butylammoniumheptaborat

Die Darstellung eines Heptaborats bei der Hydrolyse von $B(OCH_3)_3$ mit $[(C_4H_9)N]OH$ in Aceton, wobei das Produkt $[(C_4H_9)_4N][B_7O_6(OH)_{10}]$ lösungsmittelfrei auskristallisiert, wurde bereits in meiner Diplomarbeit beschrieben (4). Ebenfalls ist dort die Darstellung von $[(C_5H_{11})_4N][B_7O_6(OH)_{10}]$ aus $[(C_5H_{11})_4N]OH$ und $B(OCH_3)_3$ zu finden. Mit der größeren quartären Ammoniumbase $[(C_{12}H_{25})_4N]OH$ wurde kein kristallines Produkt mehr erhalten. Heptaborate von diesem Typ waren zuerst von Heller aus Ligroin mit Tetrapropylammonium- und Tetrabutylammoniumhydroxid (1) sowie mit Benzyldimethyl-n-propylammoniumhydroxid, Benzyldimethylamin und Tri-n-butylamin erhalten worden (21).

Dieser Typ von Heptaboraten entsteht also nur mit großen und damit sperrigen Kationen von tertiären Aminen oder quartären Ammoniumverbindungen. Über ihre mögliche Struktur gibt es jedoch keine genaueren Vorstellungen. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen (s. Kap. 3.3.1.4), daß es sich nicht um eine lockere Anlagerung von Borsäure an eine Pentaborateinheit handeln kann. So ähneln zwar die IR-Spektren der Heptaborate denen anderer Pentaborate, aber es treten nicht die typischen Borsäurebanden auf, die man in vielen anderen Gemischen mit größerem Base:Bor-Verhältnis als 1:5 findet. Bei der Diskussion über ihre Struktur muß man auch verschiedene Hexaborate einbeziehen. Aus der Strukturaufklärung einiger Hexaborate geht hervor, daß sich neben der zentralen Pentaborateinheit noch ein zusätzliches Borsäuremolekül in der Struktureinheit des Polyborates befindet. So tritt eine

solche Anordnung bei den Mineralen Veatchit und Paraveatchit $Sr_2[B_5O_8(OH)]_2 \cdot B(OH)_3 \cdot H_2O$ (49,50), beim Gowerit $Ca[B_5O_8(OH)]_2 \cdot B(OH)_3 \cdot 3H_2O$ (51) sowie beim Kaliborit $KMg[B_5O_7(OH)_3 \cdot OB(OH)_2] \cdot 4H_2O$ (52) auf. In den dort auftretenden Pentaboraten $[B_5O_8(OH)]_n^{2n-}$ oder $[B_5O_7(OH)_4]_n^{3n-}$ kann das Borsäuremolekül sowohl in isolierter als auch in vernetzter Form neben dem Polyanion existieren. Im Strontioborit, $Sr[B_8O_{13}] \cdot 2H_2O = Sr[B_6O_9(OH) \cdot OB(OH) \cdot OB(OH)_2]$, liegt neben dem Hexaborat sogar ein zweifach kondensierter Borsäureabkömmling vor (53). Bei den Heptaboraten ist eine Struktur denkbar, bei der sich an der zentralen Pentaborateinheit eine oder zwei Seitenketten aus Borsäure anlagern, oder daß zusätzlich zur Pentaborateinheit zwei Borsäuremoleküle untereinander kondensieren wie in Strontioborit. Dadurch tritt ein stark verändertes Schwingungsverhalten der Borsäure ein, was das Fehlen der sonst typischen Borsäurebanden im IR-Spektrum erklären würde.

4.6.1 Estervariation mit Butylammoniumhydroxid

Bei dieser zweiten Reihe der Estervariation (Tabelle 7, Kap. 2.2.6.1) sollte ein möglicher Einfluß der Borsäureester auf das Produkt der Hydrolyse von Tri-i-propyl-, Tri-n-butyl-, Tricyclohexyl- oder Tri-n-octylborat mit dem größeren organischen Tetrabutylammoniumkation untersucht werden. Bei der Reaktion von $B(OCH_3)_3$ mit $[(C_4H_9)_4N]OH$ entsteht das selten auftretende Heptaborat $[(C_4H_9)_4N][B_7O_6(OH)_{10}]$, und es sollte ermittelt werden, ob dieses Produkt auch mit den anderen Borsäureestern entsteht.

Die Versuche ergaben, daß sich zwar jeweils ein Heptaborat bildet, jedoch weichen die Analysenwerte teilweise von den theoretischen Werten für das erwartete Produkt ab. Bedingt wird dies sicher durch den unterschiedlichen Verlauf der Kristallisation. Während das Produkt bei der Umsetzung mit

$B(OCH_3)_3$ nach dem Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches und Zugabe von Aceton auskristallisiert, geschieht dies mit den anderen Estern nicht ohne weiteres. Bei allen anderen Estern erhält man zwar auch nach dem Abdestillieren einen klaren polymeren Rückstand, aber es kommt erst nach mehreren Stunden zu einer oft nur teilweisen Kristallisation. Das weiße, etwas verklebte Produkt wird aus dem Kolben herausgekratzt und mehrmals mit heißem Aceton gewaschen. Die größten Schwierigkeiten beim Verlauf der Kristallisation gab es beim Tri-n-butylester, was sich auch in dem schlechten analytischen Base:Bor Verhältnis zeigt. Die IR-Spektren aller Produkte entsprechen denen des bekannten Heptaboratspektrums und zeigen, daß keine Gemische aus Pentaborat und Borsäure entstanden sind.

Verantwortlich für das unterschiedliche Verhalten bei der Kristallisation der Hydrolyseprodukte dieser größeren Ester könnten die noch nicht vollständig hydrolysierten Moleküle oder aber eine die Polymerisation begünstigende Anlagerung der bei der Hydrolyse entstandenen Alkoholmoleküle sein.

4.7 Choliniumborate

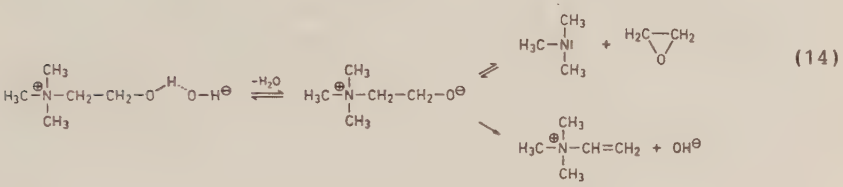
Die Darstellung von Choliniumboraten aus methanolischer $[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH]OH$-Lösung und $B(OCH_3)_3$ durch Hydrolyse ist in Aceton in einem Verhältnisbereich von 1:1 bis 1:50 möglich (s. Tabelle 8, Kap. 2.2.7). Dabei erhält man Borate, die einen unterschiedlichen Kondensationsgrad besitzen. Um einheitliche Produkte zu erhalten, ist es wichtig, daß möglichst wenig Wasser zugegeben wird. Dies muß durch sehr langsames Zutropfen und starkes Rühren geschehen, da sich sonst an der Eintropfstelle ein zähes, verklumptes Produkt bildet.

Bei einem Bor:Base Verhältnis von 1:1 und 1:2 bilden sich in nicht reproduzierbarer Weise - wie auch beim $[(CH_3)_4N]OH$ - Gemische von Boraten, wobei die IR-Spektren schon auf Anteile von Triboraten hinweisen. Solvensfreies $[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH][B_3O_3(OH)_4]$ entsteht in reiner Form bei dreifachem Überschuß an Bor. Das Triborat ist stark hygroskopisch, und das Röntgendiffraktogramm zeigt nur zwei breite Bereiche, die für seinen amorphen Charakter sprechen. Denkbar ist aber auch eine Zersetzungsreaktion, wie sie beim Tetramethylammoniumtriborat sichtbar auftritt. Auch die Aufnahme eines Ramanspektrums ist wieder wegen starker Fluoreszenz der Substanz nicht möglich. Das IR-Spektrum ist ein typisches Triboratspektrum, das weder Banden von Borsäure noch von Pentaboraten zeigt (Kapitel 3.3.1.3).

Beim Einsetzen eines fünf- bis fünfzigfachen Überschuß an $B(OH_3)_3$ entstehen Pentaborate, die im Bereich der Ausgangsverhältnisse von 1:10 bis 1:20 der Formulierung $[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH][B_5O_6(OH)_4]\cdot O,5$ Aceton entsprechen. Bei höherem Überschuß sind die Pentaborate mit Borsäure vermischt, die beim Ansatz von 1:100 nahezu in reiner Form ausfällt. Im Vergleich zum ebenfalls stark basischem Tetramethylammoniumhydroxid ist der Variationsbereich für Pentaborate mit dieser Base geringer.

Sogenanntes "borsaures Cholin" wurde auf pharmazeutischem Gebiet schon sehr früh eingesetzt. So wurde bereits 1916 die Darstellung eines Borates aus 1 Mol Cholin und mindestens 3 Mol Borsäure in einer Patentschrift (54) beschrieben. In zwei weiteren Patentschriften findet man etwas später die Darstellung von Cholinmonoborat (55) aus wäßriger Borsäure und Cholin, sowie eines Cholinmonoborats-Monohydrats (56). Ein- bis zehnprozentige Lösungen von "Borcholin" wurden unter dem Handelsnamen "Enzytol" wegen ihrer bakteriologischen Eigenschaften u.a. bei der Behandlung von Tuberkulose und malignen Tumoren eingesetzt.

Cholin kann allerdings auch schon vor einer Umsetzung unter Wasserabspaltung in Trimethylamin oder Neurin übergehen (57):



(14)

Beim Umsetzen von Cholin mit $B(OCH_3)_3$ in Aceton entstehen bei den durchgeführten Versuchen keine Produkte, die Bor-Stickstoff-Betainen entsprechen. Produkte dieses Typs sind bei der Reaktion von N-(2-Hydroxyalkyl)-ammonium-Salzen mit Borsäureestern beschrieben worden (56). Von Kliegel (57) wurden auch Cholinboratstrukturen vorgeschlagen, nämlich:

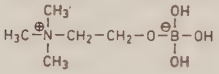


Abb. 13

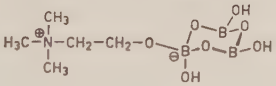


Abb. 14

Veresterungen, bei denen Produkte des Typs von Abbildung 13 entstehen, sind nur von Aminoalkoholen bekannt. Sie können beispielsweise durch Kochen der Ausgangsverbindungen in Benzol und anschließendes Entfernen des Alkohols mittels azeotroper Destillation erhalten werden (60). Die Hydroxylionen des Cholins bewirken bei den von mir durchgeführten Versuchen die Hydrolyse des Boresters, und durch Kondensation von Orthoborat und Borsäure entstehen in bekannter Weise wie mit anderen quartären Ammoniumhydroxiden Tri- und Pentaborate. Berechnungen der theoretischen Werte und Ver-

gleich mit den Analysenwerten haben ergeben, daß bei den Tri- und Pentaboraten keine C-O-B-Verknüpfung eingetreten ist. Auch sind im IR-Spektrum keine Anhaltspunkte für eine solche Verknüpfung zu finden. Das Röntgendiffraktogramm des Choliniumpentaborats weist die Kristallinität der Substanz nach.

4.8 Cyclododecylammoniumborate

Die Hydrolyse von Borsäuretrimethylester in Gegenwart von Cyclododecylamin in Aceton führt bei den Base:Bor Ausgangsverhältnissen von 1:5 bis 1:20 (s. Tabelle 9, Kap. 2.2.8) zur Bildung von $[C_{12}H_{26}N][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton. Das Pentaborat fällt meist nach etwa 2 Stunden aus, ohne daß die Lösung dazu eingeengt werden muß.
Bei einem größeren Überschuß an Bor im Ausgangsgemisch erhält man - auch bei mehrmaligem Waschen des Niederschlags mit heißem Aceton - nur Pentaborate, die mit Borsäure angereichert sind. Dabei treten häufiger Produkte mit einem Base:Bor Verhältnis von etwa 1:5,5 auf. Bei sehr großem Borüberschuß wie in Ansatz 6 wird praktisch nur reine Borsäure erhalten.
Die Polyboratbildung aus wäßriger H_3BO_3-Lösung (46) oder mit $B(OCH_3)_3$ (2) mit verschiedenen primären, sekundären und tertiären Aminen ist schon des öfteren in der Literatur beschrieben worden. Dabei wurden wie in dieser Arbeit Tri-, Penta- und Heptaborate erhalten. Letztere entstehen mit tertiären Aminen, wobei der wesentliche Faktor zur Ausbildung der Heptaborate deren Größe zu sein scheint. Beim ebenfalls viel Raum beanspruchenden Cyclododecylamin beweisen aber die IR-spektroskopischen Untersuchungen, daß die Produkte mit höherem Base:Bor Verhältnis als 1:5 nur angelagerte freie Borsäure enthalten. Mit dem langkettigen primären "großen" Amin n-Octylamin wurde von Vineyard (46),

allerdings aus wäßriger Borsäurelösung und gleich großen molaren Ausgangsverhältnissen von Base:Bor, sogar nur ein Triborat erhalten.
Die Analysenwerte der Produkte mit einem Base:Bor Verhältnis von etwa 1:5,5 verändern sich nach vierstündigem Kochen unter Rückfluß in Aceton bei 80°C in Richtung auf ein Pentaborat mit einem Verhältnis 1:5. Das Pulver des Cyclododecylammoniumpentaborats ist ebenfalls röntgenkristallin.

4.9 Tributylbenzylammoniumborate

Im Gegensatz zu der Umsetzung von Borestern mit den anderen Basen dieser Arbeit erwies sich Aceton bei der Umsetzung mit ethanolischer Tributylbenzylammoniumhydroxid-Lösung als kein geeignetes Lösungsmittel. So kam es häufig bei Ansätzen in Aceton zu einer gelben oder braunen Färbung der Lösung, was in geringerem Ausmaß auch bei einigen anderen Basen zu beobachten war. Beim Abziehen des Lösungsmittelgemisches blieb jedoch - im Gegensatz zu den anderen Basen - nur eine ölige, bräunliche Flüssigkeit zurück, aus der sich bei Zugabe von Aceton kein Produkt ausfällen ließ. Verantwortlich für dieses Verhalten sind vermutlich Zersetzungsreaktionen der Base oder eine Polymerisierung des Acetons unter Einfluß der Base.
Als Lösungsmittel wurde daher bei den Ansätzen 1,2,3,4 und 6 Toluol (s. Tabelle 10, Kap. 2.2.9) verwendet, während bei den restlichen Ansätzen Ethanol als Lösungsmittel diente und zum Ausfällen der Substanz in diesen Fällen Ether eingesetzt wurde.
Bei allen Versuchen mit einem relativ geringen Überschuß an $B(OCH_3)_3$ in Toluol entstand bei einem Base:Bor Verhältnis von 1:3 und 1:5 kein kristallines Produkt. Erst beim Ansatz im Verhältnis 1:10 entstanden Borate, die je nach der eingesetzten Wassermenge (60 oder 108 Mole pro Mol Base) unterschiedliche

Analysenwerte zeigten. Aus den IR-Spektren ist zu entnehmen, daß beide Verbindungen Pentaborate sind. Das beim Ansatz 1 erhaltene Pentaborat ist wahrscheinlich noch nicht vollständig ausgebildet und besitzt noch Anteile der freien Base. Wie aus dem IR-Spektrum zu entnehmen ist, liegt kein Gemisch aus Tri- und Pentaborat vor. Beim Ansatz 2 entsteht ein Pentaborat mit einem etwas zu hohen Boranteil (1:5,2). Das aus einem Base:Bor Verhältnis von 1:18 entstandene Produkt ist ein nicht besonders reines Heptaborat, wie ein Vergleich mit den theoretischen Werten zeigt. Dem IR-Spektrum ist aber eindeutig zu entnehmen, daß es kein mit Borsäure angereichertes Pentaborat ist. Das Produkt wurde nach seiner Fällung in Toluol erst nach zwei Wochen abfiltriert, was vermutlich auch eine Ursache für die Entstehung des Heptaborats ist. Während dieser relativ langen Verweilzeit kann es schon durch Umlagerungen oder Anlagerungen von zunächst freier Borsäure zur Bildung einer Verbindung von Typ $[C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3][B_7O_6(OH)_{10}]$ kommen. Verbindungen dieses Typs werden seit längerer Zeit diskutiert (1) und beispielsweise bei der Hydrolyse von $B(OCH_3)_3$ und $[(C_4H_9)_4N]OH$ erhalten (s. Kap. 2.2.6). Vergleiche der IR-Spektren beider Verbindungen (s. Kap. 3.3.1.4) zeigen, daß es sich um Borate gleichen Typs handelt. Die Ansätze 4-7 mit einem Variationsbereich des Base:Bor-Verhältnisses von 1:20 bis 1:30 in Toluol oder Ethanol ergeben lösungsmittelfreie Pentaborate $[C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3][B_5O_6(OH)_4]$.

Beim Ansatz 1:40 erhält man nach der Ausfällung mit Ether im wesentlichen Borsäure als Produkt der Umsetzung. Ein eingesetztes Verhältnis von 1:50 mit allerdings nur der halben Menge Wasser wie beim Ansatz 1:40 führt zur Bildung eines mit Borsäure angereicherten Pentaborats. Die doppelte Ausgangsmenge $B(OCH_3)_3$ nämlich Ansatz 10, erzeugt bei der Hydrolyse in einer ersten Fraktion praktisch reine Borsäure. Aus dem Filtrat kristallisiert nach einigen Stunden ein Produkt

mit einem Kation:Bor Verhältnis von 1:4,99 aus. Ein Tributylbenzylammoniumpentaborat wurde auch durch Umsetzung von wäßriger Borsäurelösung und Ausfällung mit Ether von Petersen (7) als kristallwasserhaltiges Produkt $[C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot H_2O$ erhalten, aus dem durch Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 70°C das Kristallwasser entfernt werden konnte.
Auch vom Tributylbenzylammoniumpentaborat wurde ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen und so dessen kristalliner Charakter ermittelt.

4.10 Triphenylmethylphosphoniumborat

Die Umsetzung von $[(C_6H_5)_3PCH_3]OH$ und $B(OCH_3)_3$ mit wenig Wasser in Aceton führt im ganzen Variationsbereich vom Ausgangsverhältnis 1:1 bis 1:88 zum Pentaborat. Dabei erhält man bei den Ansätzen 2 bis 11 (siehe Tabelle 11, Kap. 2.2.10) fast immer Analysenwerte, welche für das Produkt $[(C_6H_5)_3PCH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton sprechen. Bei der Umsetzung mit dieser Base ist nie ein Triborat oder ein Gemisch aus Tri- und Pentaborat isoliert worden. Selbst beim sehr großen Borüberschuß im Ansatz 12 bildet sich noch ein Pentaborat, was wahrscheinlich durch die recht geringe Menge an eingesetztem Wasser begünstigt wird. Erst beim Ansatz 1:150, bei ebenfalls kleinem Wasseranteil, entsteht ein Pentaborat, welches außerdem Borsäure enthält. Dies ist deutlich aus dem IR-Spektrum ersichtlich.
Wichtig für die erfolgreiche Darstellung von Boraten mit quartären Phosphoniumhydroxiden ist die Verwendung einer frischen Hydroxid-Lösung. Phosphoniumhydroxide spalten in der Regel in wäßriger Lösung in Phosphinoxide und Kohlenwasserstoffe auf (61). Dabei wird bevorzugt der elektronegativste Rest abgespalten. Diese veränderte Reaktionsweise von quartären Ammoniumverbindungen wird durch die größere Affinität des Sauerstoffs zum Phosphor bedingt. Außerdem ist der Stickstoff

nur maximal vierbindig im Gegensatz zum fünfbindigen Phosphor. Das erhaltene Pentaborat ist röntgenkristallin und zeigt mehr Röntgenreflexe als das entsprechende Tetraphenylphosphoniumborat.

4.11 Tetraphenylphosphoniumborat

Bei allen durchgeführten Hydrolysereaktionen von $[(C_6H_5)_4P]OH$ und $B(OCH_3)_3$ in Aceton werden ausschließlich Pentaborate erhalten. Bei den Ansätzen 1 und 2 (s. Tabelle 12, Kap. 2.2.11) mit einem relativ geringen Borüberschuß entstehen noch keine besonders reinen Produkte. Beim Ansatz 3 bildet sich ein Pentaborat, das der Formel $[(C_6H_5)_4P][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0{,}5$ Aceton schon annähernd entspricht. Bessere Analysenwerte werden bei den Ansätzen 5-8 mit den Base:Bor Verhältnissen von 1:20 bis 1:42 erhalten. Der Variationsbereich, in dem dieses Pentaborat entsteht, ist somit erheblich kleiner als bei der Umsetzung mit Triphenylmethylphosphoniumhydroxid. Auch bei großem Borüberschuß bilden sich Pentaborate, welche wie die Borate der anderen Phosphoniumverbindung frei von Borsäure sind. Es wurden aber auch in diesen Fällen nur sehr geringe Mengen Wasser zugesetzt und so eine überschüssige Borsäurebildung durch Hydrolyse verhindert.
Auf Grund der bereits im Kapitel 4.10 geschilderten großen Affinität des Sauerstoffs zum Phosphor und des damit verbundenen relativ schnellen Zerfalls von quartären Phosphoniumhydroxiden zu Phosphinoxid und dem jeweiligen Alken war es mir in meiner Diplomarbeit (4) nicht gelungen, das Tetraphenylphosphoniumpentaborat herzustellen. Für die Darstellung des Hydroxids über einen Anionenaustauscher diente damals Ethanol statt wie jetzt Methanol als Lösungsmittel, und die Lösung wurde jetzt nach der Herstellung sofort weiter verarbeitet.
Im IR-Spektrum des Pentaborats findet sich zwischen 1250 und 1300 cm^{-1} keine Bande, was zeigt, daß kein Phosphinoxid im Produkt vorhanden ist (34). Die Röntgenpulveraufnahme bringt den Nachweis für die Kristallinität des Pentaborats.

4.12 Tetraphenylarsoniumborate

Bei der Darstellung von Tetraphenylarsoniumboraten aus $[(C_6H_5)_4As]OH$ und $B(OCH_3)_3$ in Aceton wurden weitgehend Pentaborate erhalten. So entsprechen die Produkte bei einem Base:Bor Ausgangsverhältnis 1:5 bis 1:50 der Formulierung $[(C_6H_5)_4As][B_5O_6(OH)_4]$. Es entsteht also acetonfreies Pentaborat; der etwas zu hohe C-Wert beim Ansatz 2 deutet auf einen ganz geringen Rest an Lösungsmittel hin. Dieses im Vergleich zum analogen Tetraphenylphosphoniumborat - welches mit 0,5 Mol Aceton auskristallisiert - unterschiedliche Verhalten bei der Kristallisation läßt sich nicht deuten.
Bei den Ansätzen 4 und 5 mit einem zehnfachen Überschuß an Bor wurden Produkte mit einem Base:Bor Verhältnis von etwa 1:2,5 erhalten. Die IR-Spektren dieser Stoffe zeigen deutlich, daß sich die Ausgangsverbindungen kaum miteinander umgesetzt haben. So treten mit hoher Intensität die zwei Banden der C-H-out-of-plane-Schwingungen der Aromaten bei 690 und 744 cm^{-1} sowie die Banden der C-As-Schwingung bei 1000 und 1085 cm^{-1} auf. Dabei fehlen gleichzeitig die meisten Boratbanden oder sind nur schwach angedeutet. Stattdessen sind mit geringer Intensität die charakteristischen Banden der Borsäure bei 1193 und 2280 cm^{-1} zu finden. Da bei den Versuchen ausreichende Mengen Wasser eingesetzt wurden, ist vielleicht die Ursache für die ungenügende Umsetzung das frühzeitige Abziehen des Lösungsmittelgemisches.

Bei sehr großem Überschuß an Bor in Ansatz 10 entsteht ein Produkt, das im wesentlichen aus Borsäure besteht, die mit etwas Pentaborat vermischt ist. Die Variationsbreite des Verhältnisses der Ausgangsverbindungen zueinander ist im Hinblick auf die Bildung eines Pentaborats damit etwas kleiner als bei den quartären Phosphoniumverbindungen. Allerdings wurde in jenem Falle etwas weniger Wasser eingesetzt, so daß es erst bei größeren Überschüssen an Bor zur Bildung von Borsäure-Pentaborat-Gemischen kommt.

Bemerkenswert ist, daß die Umsetzung mit den quartären Phosphonium- und Arsoniumhydroxiden keine Triborate ergibt. Sie treten auch nicht in Gemischen mit Pentaboraten auf, wie das bei den kleineren Ammoniumverbindungen häufig zu beobachten war. Mit diesen, räumlich viel Platz beanspruchenden Basen werden also ausschließlich Pentaborate gebildet. Das Tetraphenylarsoniumpentaborat ist - wie auch die quartären Phosphoniumpentaborate - röntgenkristallin.

5. Zusammenfassende Diskussion

Röntgenstrukturaufklärungen sind von einer Reihe von Pentaboraten mit anorganischen Kationen gemacht worden. Neben den in Kapitel 4.1 aufgeführten Ammoniumpentaboraten enthalten beispielsweise auch $Na[B_5O_6(OH)_4]\cdot 3H_2O$ (62) und $K[B_5O_6(OH)_4]\cdot 2H_2O$ (63) das Inselpentaboratanion $[B_5O_6(OH)_4]^-$ (Abb. 15).

Allerdings sind nur wenige Strukturdaten von Boraten mit organischen Kationen bekannt. Das ist sicherlich damit zu erklären, daß die meisten Substanzen zwar pulverkristallin sind, es dagegen aber nicht gelingt, geeignete Einkristalle von ihnen zu züchten. Eine Strukturaufklärung ist bisher nur vom Tetraborat $[H_3NCH_2CH_2NH_3]^{2+}[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ gemacht worden (64, 65,66). Vinyard und Godt (46) berechneten die Zellkonstanten für das $[(n\text{-}C_3H_7)_4N][B_5O_6(OH)_4]$, welches orthorhombisch kristallisiert. An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, daß auch eine Anzahl amorpher Pentaborate mit organischen Kationen bekannt ist (2).

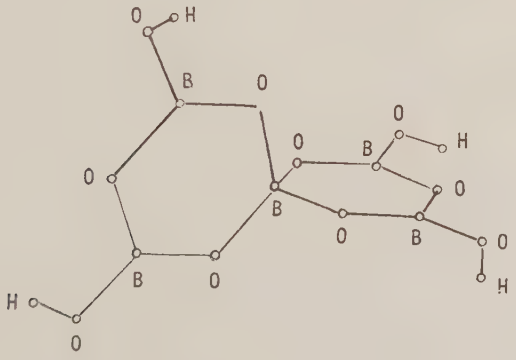


Abb. 15 Struktur des Pentaborations $[B_5O_6(OH)_4]^-$

Der Grundkörper in den verschiedenen bekannten Pentaboraten, das $[B_5O_6(OH)_4]^-$-Ion, ist immer fast gleich aufgebaut (s. Abb. 15). Sein Einbau im Kristallgitter ist jedoch mehr oder weniger stark verzerrt, was meistens durch Wasserstoffbrückenbindungen verursacht wird. Durch diesen Einbau kann das Boration auch in seinen Schwingungen gehemmt sein. Die sehr empfindlichen spektroskopischen Methoden zeigen bei solchen Unterschieden Veränderungen in Lage und Intensität der entsprechenden Banden. Allerdings sind diesen Methoden bei der Erörterung der Strukturen von Boraten auch deutliche Grenzen gesetzt. Selbst wenn bei einfach aufgebauten Boraten die Zuordnung aller Banden u.a. durch Isotopenaustausch, gelingt, so kann auch bei großer Ähnlichkeit der IR-Spektren nicht auf eine Isomorphie bei Verbindungen mit unterschiedlichen Kationen geschlossen werden (28). Auch bei der manchmal recht schwierigen Zuordnung der erhaltenen IR-Schwingungsbanden oder der Raman-Linien blieb auch in dieser Arbeit letztlich immer eine gewisse Unsicherheit bei der Zuordnung einzelner Banden oder Linien. Durch die Vielzahl der Schwingungen der großen organischen Kationen wird die Interpretation im Vergleich zu den anorganischen Polyboraten eben noch zusätzlich erschwert. Diese Arbeit hat gezeigt, daß auch sterische Einflüsse der Kationen eine Verschiebung einzelner Banden bewirken können. So verschiebt sich die Bande der symmetrischen Valenzschwingung des dreibindigen Bors bei den Pentaboraten mit zunehmender Größe des Kations zu niedrigeren Wellenzahlen. Verschiebungen von Banden in Abhängigkeit vom Ionenpotential des Kation sind an anderer Stelle beschrieben worden (29).
Da es von den in dieser Arbeit untersuchten Substanzen keine Strukturaufklärungen gibt, läßt sich auch wenig über die möglichen Struktureinflüsse auf die Spektren sagen.
Schwierigkeiten bei der Spektreninterpretation können auch durch die Gitterschwingungen auftreten, welche zu den Translations- und Rotationsbewegungen des Moleküls im Kristallgitter gehören. Sie sind im langwelligen Bereich des IR-Spektrums anregbar und liegen gewöhnlich unter 400 cm^{-1},

können jedoch auch bei höheren Wellenzahlen als Kombinationsschwingungen auftreten.
Trotz all dieser Unsicherheiten hat sich die vergleichende Interpretation der Spektren als wertvolles Hilfsmittel zur Ermittlung der Strukturformeln der verschiedenen Polyborate erwiesen. Die vorliegende Arbeit leistet damit einen wichtigen Beitrag zur Systematisierung von Polyboraten und hat gezeigt, daß beim Vergleich bestimmter Banden im IR- und Linien im Ramanspektrum ein Rückschluß auf den Kondensationsgrad des Polyboratanions oder auf eventuell in Gemischen vorliegende Polyborate möglich ist.

Die Borsäureestervariationsversuche der vorliegenden Arbeit, bei den die Basen Tetramethylammoniumhydroxid und Tetrabutylammoniumhydroxid bei gleichbleibenden Ausgangsverhältnissen mit verschiedenen Borsäurealkylestern umgesetzt wurden, ergab keine Änderung des Kondensationsgrades der ausgefällten Polyborate.

Versuche von Steinberg und Hunter (15) hatten eine Abnahme der Hydrolysegeschwingigkeit der Ester mit zunehmender sterischen Behinderung gezeigt, wobei die Reihenfolge für die hier verwendeten Ester $B(OR)_3$ wie folgt verläuft: R = Methyl- > i-Propyl- > n-Butyl- > n-Octyl- > Cyclohexylborat. Die Unterschiede der einzelnen Hydrolysehalbwertszeiten liegen aber nur in einem Bereich von wenigen Sekunden oder Minuten, so daß sich bei einer Reaktionszeit von zwei Stunden die Konzentrationsverhältnisse von drei- und vierbindigem Bor in der Lösung weitgehend angeglichen haben müssen, da die ausfallenden Polyborate keinen unterschiedlichen Kondensationsgrad besitzen. Beobachtungen ähnlicher Art wurden auch von Roß bei der Umsetzung einiger Borsäureester in methanolischer KOH gemacht (3). Der bei der Hydrolyse entstehende Alkohol liegt in der Lösung in so geringer Konzentration vor, daß er keinen merklichen Einfluß auf den Kondensationsgrad der Polyborate ausübt. Bei der

Hydrolyse von Borsäuretributylester mit Tetrabutylammoniumhydroxid trat allerdings eine kleinere Abweichung beim Base:Bor-Verhältnis des Heptaborats auf, die vermutlich mit seiner relativ schlechten Kristallisationsfähigkeit zusammenhängt. Denkbar ist aber auch eine Behinderung bei der Ausbildung der im Kapitel 4.6 diskutierten Seitenketten des Heptaborats in der Hydrolysenlösung.

Die Darstellung von Polyboraten durch Esterhydrolyse wurde in früheren Untersuchungne mit verschiedenen N-haltigen organischen Kationenbildnern durchgeführt (1,2,4,21). Dabei hatte sich gezeigt, daß ihre Basizität und ihr Raumbedarf einen wesentlichen Einfluß auf die Bildung des Polyborats haben. Wichtig ist natürlich die Borkonzentration im Gemisch und die Wahl des organischen Lösungsmittels, in dem die Ausfällung der Borate auch gelingt. Sind diese beiden Voraussetzungen erfüllt, so kann bei hinreichender Basizität ein Polyborat auskristallisieren.
Polare Lösungsmittelmoleküle können sich bei der Kristallisation des Salzes an das Polyboratmolekül anlagern. So sind neben den aus wäßriger Borsäurelösung kristallisierten kristallwasserhaltigen Boraten auch aus organischen Lösungsmitteln gewonnene Polyborate bekannt, bei denen beispielsweise Methanol, DMF oder DMSO teilweise in nichtstöchiometrischer Weise enthalten ist (42,67,68,69). Das in dieser Arbeit als Lösungsmittel verwendete Aceton lagert sich auf Grund seines polaren Charakters - wahrscheinlich über Wasserstoffbrücken gebunden - zwischen den Pentaboratringen stabil ein, so daß auf zwei auskristallisierende $[B_5O_6(OH)_4]^-$-Struktureinheiten in den meisten Verbindungen genau ein Mol Aceton kommt. Betrachtet man in diesem Zusammenhang die Abbildung 15, so ist räumlich die Anlagerung von Aceton über Wasserstoffbrücken zwischen zwei Pentaborateinheiten möglich. An welcher Seite sich die Wasserstoffbrücken ausbilden werden, hängt sicherlich entscheidend von der Lage der Kationen ab.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Reihe der relativ kleinen N-haltigen Basen Ammoniak, Methyl-, Dimethyl-, Trimethylamin sowie mit Tetramethylammoniumhydroxid wird jeweils ein Pentaborat gebildet, das bei allen Basen - ausgenommen Ammoniak - mit genau einem halben Mol Aceton auskristallisiert. Die systematischen Reihenuntersuchungen mit verschiedenen Ausgangsverhältnissen zeigen, daß der Variationsbereich, in dem man dieses Produkt erhält, sich mit zunehmender Größe des Kations erweitert. Da Methylamin und Dimethylamin nahezu gleiche pk_s-Werte haben, ist für die Erweiterung des Bereichs, bei dem das beschriebene Pentaborate durch Boresterhydrolyse mit Dimethylamin erhalten wird, die Größe des Kations verantwortlich. Dies zeigt, daß bei ausreichender Basizität sterische Faktoren die Polyboratbildung beeinflussen. Methyl- und Dimethylamin bilden bei nicht zu hohem Überschuß an Borester Gemische aus Tri- und Pentaboraten. Mit dem weniger basischen und mehr Platz beanspruchenden Trimethylamin werden dagegen nur Pentaborate gebildet, da nicht so viel vierbindiges Bor entsteht und damit der Kondensationsgrad des Polyborats zunimmt. Außerdem wirkt die zunehmende Sperrigkeit in Richtung auf einen höheren Kondensationsgrad, wie andere Untersuchungen zeigten (1,4).

Mit dem stark basischen Tetramethylammoniumhydroxid bildet sich sogar als zweite stabile Verbindung noch ein reines Triborat. Die große Basizität in der Hydrolyselösung führt zu einer hohen Konzentration an vierbindigem Bor, und es bildet sich - bei nicht zu großem Boresterüberschuß - zusammen mit dem dreibindigen Bor ein Polyborat mit geringerem Kondensationsgrad aus. Bei der Boresterhydrolyse der noch sperrigeren Base Tetrabutylammoniumhydroxid entsteht ein Heptaborat mit dem Anion $[B_7O_6(OH)_{10}]^-$. Strukturvorstellungen für dieses Heptaborat, das vermutlich eine Pentborateinheit enthält, wurden in Kapitel 4.6 ausführlich diskutiert.

Die quartäre Ammoniumbase Cholin gleicht in ihrem Verhalten sehr stark dem Tetramethylammoniumhydroxid und kann sowohl das zuvor erwähnte acetonhaltige Pentaborat als auch ein Triborat bilden. Das Choliniumion beansprucht auch nicht viel mehr Raum wie das Tetramethylammoniumion und so war unter diesem Gesichtspunkt mit einem solchen Verhalten zu rechnen. Allerdings hat Cholin noch eine alkoholische OH-Gruppe, mit der auch eine Umesterung unter C-O-B-Verknüpfung denkbar wäre. Die Analysenwerte und IR-spektroskopischen Untersuchungen der erhaltenen Tri- und Pentaborate schließen ein solches Produkt, das dann ein "inneres" Salz darstellen würde, aus.
Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen sind Polyborate von der gleichen Salzstruktur entstanden, wie sie auch mit den anderen Ammoniumbasen gebildet werden.
Das recht sperrige Cyclododecylamin bildet ebenfalls das Pentaborat mit einem halben Mol Aceton und zeigt keine Tendenz zu höheren Kondensationsgraden. Mit der noch mehr Raum beanspruchenden Base Tributylbenzylammoniumhydroxid dagegen wird in Toluol neben dem lösungsmittelfreien Pentaborat auch ein Heptaborat erhalten.
Zum Vergleich sei angegeben, daß mit den analogen, jeweils eine Benzylgruppe enthaltenden Basen Benzyltrimethyl- und Benzyltriethylammoniumhydroxid Pentaborate mit teilweise geringen Mengen angelagerten Alkohol erhalten wurden (70). Aus wäßriger Borsäurelösung erhielt Heller (71) mit Benzyldimethyl-n-propylammoniumhydroxid ein Hexaborat.
Bei den in der vorgelegten Arbeit durchgeführten Umsetzungen mit den mehrere Phenylgruppen tragenden quartären Phosphonium- und Arsoniumhydroxiden bilden sich ausschließlich Pentaborate. An dieser Stelle gelang erstmals die Darstellung von Polyboraten mit Phosphoniumkationen. Triphenylmethyl- und Tetraphenylphosphoniumkationen kristallisieren in einem recht breiten Variationsbereich als Pentaborate mit einem halben Mol Aceton.
Tetraphenylarsoniumhydroxid hat als organische Base mit einem halbmetallischen Zentralion keine grundsätzlich andere Ver-

haltensweise. Die Untersuchungsreihe zeigt, daß bei unterschiedlichen Ausgangsverhältnissen in einem großen Bereich acetonfreie Pentaborate gebildet werden.

Die Basizität war bei allen verwendeten Kationenbildnern ausreichend hoch, so daß sich immer Polyborate bildeten, die im organischen Lösungsmittel ausgefällt werden konnten.

Frühere Untersuchungen von Heller (1) und in meiner Diplomarbeit (4) zeigten bereits, daß sich mit zunehmender Sperrigkeit von quartären Ammoniumhydroxiden der Kondensationsgrad der Polyborate vergrößert.
Die Ergebnisse aus vorliegender Arbeit bestätigen, daß mit zunehmender Größe des organischen Kations bevorzugt Polyborate mit einem höheren Kondensationsgrad ausgefällt werden. Daneben zeigt sich aber, daß die Polyboratbildung noch etwas differenzierter betrachtet werden muß. So geht die Tendenz in der Reihe Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumborat eindeutig in Richtung Pentaborat, die mehr Raum beanspruchenden starken Basen Tetramethylammoniumhydroxid und Cholin können allerdings auch noch Triborate bilden, wenn die Ausgangsverhältnisse von Base:Bor entsprechend gewählt sind. Dann überwiegt vermutlich der Einfluß der Hydroxylionen, die die Konzentration an Orthoborat in der Lösung erhöhen und somit Produkte mit niedrigem Kondensationsgrad entstehen lassen. Mit den noch mehr Platz beanspruchenden, meist ebenfalls sehr starken Basen wurde kein Triborat mehr gebildet. So erhält man mit den großen quartären Ammoniumbasen sogar Heptaborate, während mit den Phenylphosphonium- und Tetraphenylarsoniumkationen nur Pentaborate entstanden. Das Pentaborat ist das am häufigsten mit organischen Kationen gebildete Polyborat und scheint auch die stabilste Borateinheit zu sein. Möglich ist aber auch, daß es gegenüber den anderen Polyboraten besonders unlöslich ist und deswegen so oft ausgefällt wird.

Bemerkenswert sind die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse, bei welch hohen molaren Überschüssen an Borester noch borsäurefreie Pentaborate auskristallisieren, was auch dafür spricht, daß die Pentaborationen besonders stabile Polyborate darstellen. Ist der molare Anteil von Bor in der Hydrolysenlösung groß genug, so daß Polyanionen gebildet werden können, dann beeinflußt entscheidend das Kation mit seiner Sperrigkeit und nicht etwa die Borkonzentration die Bildung der Polyborate.

6. Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung von Polyboraten mit N-, P- und As-haltigen Kationen mittels basischer Boresterhydrolyse in organischen Lösungsmitteln untersucht. Dabei werden die molaren Ausgangsverhältnisse von Base:Bor in einem großen Bereich variiert um zu ermitteln, was für ein Kondensationsgrad bei den ausgefällten Boraten bevorzugt auftritt.

Zu einer Polyboratbildung kann es nur bei ausreichender Basizität der Substanz kommen. Ist diese Bedingung erfüllt, so bilden sich in einem großen Bereich auch mit erheblichen Überschüssen an Bor Polyborate, die in organischem Lösungsmittel ausgefällt werden. Großen Einfluß auf den Kondensationsgrad der Salze hat vor allem auch die Sperrigkeit der Basen. Für die Hydrolyse wird fast immer Borsäuretrimethylester verwendet, wobei aber in zwei Versuchsreihen ein möglicher Einfluß von vier weiteren Borsäurealkylestern auf die Produktbildung untersucht wird.

Als Lösungsmittel wird für die meisten Umsetzungen Aceton gewählt, und die darin ausgefällten Produkte enthalten meistens einen bestimmten Anteil an Aceton eingelagert.

Mit den weniger Raum beanspruchenden Ammonium, Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Tetramethylammoniumkationen bilden sich - mit Ausnahme des Ammoniumions - Pentaborate vom Typ $[B_5O_6(OH)_4]^-\cdot 0{,}5$ Aceton. Dabei nimmt der Variationsbereich der molaren Ausgangsverhältnisse, bei denen dieses Produkt gebildet wird, mit zunehmender Größe des Kations zu. Neben diesen Pentaboraten entstehen auch Triborate, die meistens nur im Gemisch mit Pentaboraten auskristallisieren. Lediglich mit Tetramethylammoniumhydroxid konnte das reine Triborat $[(CH_3)_4N][B_3O_3(OH)_4]\cdot H_2O$ isoliert werden. Die Boresterhydrolyse mit Ammoniak liefert in dem untersuchten Bereich Pentaborate, die unterschiedliche, meist aber höhere Anteile an Aceton besitzen.

Mit Cholin wird wie mit Tetramethylammoniumhydroxid sowohl ein Triborat $[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH][B_3O_3(OH)_4]$ als auch das Pentaborat $[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0,5$ Aceton erhalten. Die sperrigere Base Cyclododecylamin bildet nur das Pentaborat $[(C_{12}H_{26}N][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0;5$ Aceton. Das noch mehr Raum beanspruchende Tributylbenzylammoniumion kristallisiert in Toluol oder Ether als Pentaborat $[C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3][B_5O_6(OH)_4]$ oder auch als Heptaborat $[C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3][B_7O_6(OH)_{10}]$ aus. Ein solches Salz mit einem Kation:Bor-Verhältnis von 1:7, nämlich $[(C_4H_9)_4N][B_7O_6(OH)_{10}]$, wird auch mit der ebenfalls sehr sperrigen Base Tetrabutylammoniumhydroxid erhalten. Für die quartären N-haltigen Kationen ergibt sich also mit zunehmender Größe eine Tendenz zur Ausbildung von Polyboraten mit einem höheren Kondensationsgrad.
Mit den quartären Phosphoniumionen Triphenylmethyl- und Tetraphenylphosphonium entstehen nur die beiden Pentaborate $[(C_6H_5)_3PCH_3][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0,5$ Aceton und $[(C_6H_5)_4P][B_5O_6(OH)_4]\cdot 0,5$ Aceton. Vom Tetraphenylarsoniumion wird dagegen das lösungsmittelfreie Produkt $[(C_6H_5)_4As][B_5O_6(OH)_4]$ isoliert.

7. Literaturverzeichnis

(1) G. Heller: J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2743 (1968).

(2) G. Heller und B. Bichowski: Z. Naturforsch. 33 b, 2 (1978).

(3) G. Heller und H. Roß: Z. Naturforsch. 31 b, 714 (1976).

(4) W. Thiel: Diplomarbeit FU Berlin 1979.

(5) A. Rosenheim und F. Leyser: Z. Anorg. Chem. 119, 21 (1921).

(6) A. Ferrari und L. Coghi: Gazz. Chim. Ital. 71, 129 (1941).

(7) R. C. Peterson, M. Finkelstein und S. D. Ross: J. Am. Chem. Soc. 81, 3264 (1959).

(8) K. F. Jahr und J. Fuchs: Chem. Ber. 96, 2457 (1963).

(9) G. Heller: J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2345 (1965).

(10) G. Heller: J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2181 (1967).

(11) K. F. Jahr, K. Wegener, G. Heller und K. Worm: J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1677 (1968).

(12) G. T. Perkins und T. J. Crowell: J. Am. Chem. Soc. 78, 6013 (1956).

(13) G. L. Lewis und C. P. Smyth: J. Am. Soc. 62, 1529 (1940).

(14) A. Scatterwood, W. H. Miller und J. Gammon Jr.: J. Am. Chem. Soc. 67, 2150 (1945).

(15) H. Steinberg und D. L. Hunter: Ind. Eng. Chem. 49, 174 (1957).

(16) K.-P. Steinfeldt, G. Heller und R. Baumert: Z. Naturforsch. 36 b, 691 (1981).

(17) A. A. Kamars, V. A. Shcherbakov und E. M. Svarcz: Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Kim. Ser. 1979, 167.

(18) D. W. Tanner und T. C. Bruice: J. Am. Soc. 89, 6954 (1967).

(19) P. J. Antikainen: Suomen Kemistilehti B 30, 74 (1957).

(20) N. Ingri: Acta Chem. Scand. 16, 439 (1962).

(21) G. Heller: Fortschr. Chem. Forsch. 15 (2), 254 (1970).

(22) L. E. Magnusson: J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 3602 (1971).

(23) W. Eysenbach: Diplomarbeit, FU Berlin (1970).

(24) A. Miller und C. H. Wilkins: Analyt. Chem. 24, 1253 (1952).

(25) J. Goubeau und H. Kallfass: Z. Anorg. Allg. Chem. 299, 161 (1959).

(26) P. B. Hart und S. E. F. Smallwood: J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1047 (1962).

(27) G. Kessler und H. A. Lehmann: Z. Anorg. Allg. Chem. 338, 179 (1965).

(28) G. Kessler: Z. Anorg. Allg. Chem. 343, 25 (1966).

(29) M. G. Valyashko: Jenaer Rundschau 14, 3 (1969).

(30) W. C. Steele und J. C. Decius: J. Chem. Phys. 25, 1184 (1956).

(31) K. Frey und E. Funck: Z. Naturforsch. 27 b, 101 (1972).

(32) R. Janda: Dissertation FU Berlin 1979, S. 70 ff.

(33) H. Günzler und H. Böck: IR-Spektroskopie; Verlag Chemie, Weinheim, 1975.

(34) D. Williams und I. Fleming: Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung; G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1975.

(35) J. H. Hibben: Am. J. Sci. 235 A, 113 (1938).

(36) J. R. Nielsen, N. E. Ward, H. Dodson: Phys. Rev. 53, 33 (1938).

(37) J. Goubeau und H. Keller: Z. Anorg. Allg. Chem. 272, 303 (1954).

(38) V. Devarajan, E. Gräfe und E. Funck: Spectrochim. Acta 32 A II, 1225 (1976).

(39) R. Janda und G. Heller: Z. Naturforsch. 34 b, 585 (1979).

(40) L. Maya: Inorg. Chem. 15, 2179 (1976).

(41) M. B. Buerger: Kristallographie, Verlag W. de Gruyter, Berlin, Heidelberg, New York; 1. Auflage 1977, S. 136.

(42) H. A. Lehmann und W. Schmidt: Z. Chem. 5, 65 (1965).

(43) S. Merlino und F. Sartori: Acta Cryst. B 25, 2264 (1969).

(44) M. V. Domenech, J. Solans und X. Solans: Acta Cryst. B 37, 634 (1981).

(45) X. Solans, M. Font-Altaba, M. Aguilo, J. Solans und M. V. Domenech: J. Appl. Crystallogr. 16, 637 (1983).

(46) B. D. Vineyard und H. C. Godt: Inorg. Chem. 3, 1144 (1964).

(47) H. A. Lehmann und W. Schmidt: Naturwissenschaft. 52, 159 (1965).

(48) C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Ithaca, New York, 1953, p. 346.

(49) J. R. Clark und C. L. Christ: Naturwissenschaften 55, 648 (1968).

(50) I. M. Rumanova und O. Gandymov: Sov. Phys.-Cryst. 16, 236 (1970).

(51) J. A. Konnert, J. R. Clark und C. L. Christ: Am. Mineralogist 57, 381/96 (1972).

(52) E. Corazza und C. Sabelli: Atti Accad. Nazl. Lincei Rend. (8), 41, 527 (1966).

(53) A. A. Brovkin, N. V. Zayakina und V. S. Brovkina: Soviet Phys.-Cryst. 20, 563 (1975/76).

(54) Vereinigte Chemische Werke AG: D. P. 290.740 (7.1914 - 3.1916) nach C. 1916 645.

(55) K. Lüdecke: Brit. P. 293.438 (7.1927) nach C. A. 1929, 1652.

(56) Vereinigte Chemische Werke AG: D. P. 479.016 (7.1927); nach C. A. 1929, 4713.

(57) W. Kliegel: Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie; Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York, 1980, S. 362.

(58) B. Rudner und M. S. Moores: C. A. 56, 321 (1962).

(59) W. Kliegel: Organomet. Chem. Rev. A 8, 164 (1972).

(60) R. Duggal und R. C. Mehrota: Inorg. Chimica Act. 43, 179 (1980).

(61) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel und G. Hassel: Chem. Ber. 91, 52 (1958).

(62) S. Merlino und F. Sartori: Acta Cryst. B 28, 3559 (1972).

(63) W. H. Zachariasen und H. A. Plettinger: Acta Cryst. 16, 376 (1963).

(64) G. V. Ozolins, R. V. Zintschenko und E. Ya. Silins: Latvijas PSR Zinatnu, Akad. Vestis, Kim. Ser. 1981, No. 5, 622.

(65) E. Ya. Silins, V. K. Bel'skiium, G. V. Ozolins: Latvijas PSR Zinatnu, Akad. Vestis, Kim. Ser. 1982, No. 3, 375.

(66) A. S. Batsanov, E. Huipe Nava, Yu. T. Struchkov und V. M. Akimov: Cryst. Struct. Comm. 11, 1629 (1982).

(67) G. Heller und A. Giebelhausen: Z. Anorg. Allg. Chem. 460, 228 (1980).

(68) J. Frohnecke, H. Hartl und G. Heller: Z. Naturforsch. 32 b, 2268 (1977).

(69) H. A. Lehmann und W. Schmidt: Z. Chem. 6, 268 (1966).

(70) B. Bichowski: Dissertation FU Berlin 1977.

(71) G. Heller: J. Nonmetals, 2 (1974), 103.

Diese Arbeit wurde im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Heller von 1979 bis 1984 durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. G. Heller, für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die jederzeit gewährte Unterstützung durch wertvolle Hinweise und Diskussionen sehr herzlich danken.

Frau U. Maier sei für die Aufnahme der Ramanspektren gedankt.

Lebenslauf

26.6.1953 als einziger Sohn des Ehepaares Georg und Gisela Thiel in Berlin geboren.

1973 Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife an der Rudolf-Steiner-Schule in Berlin-Dahlem. Immatrikulation zum Wintersemester an der Freien Universität Berlin im Studienfach Chemie

1976 Diplom-Vorprüfung abgelegt.

1979 Mündliche Diplomprüfung abgelegt. Anfertigung der Diplomarbeit "Darstellung und Untersuchung von Polyboraten mit quartären Kationen" am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der FU Berlin unter der Anleitung von Prof. Dr. G. Heller. Zeugnis über die Diplomprüfung in Chemie.